

PHYSIQUE STATISTIQUE HORS EQUILIBRE

Diffusion dans un système confiné

On étudie la diffusion de molécules marquées dans un film liquide mince. Le film est infini dans les directions x et y , son épaisseur dans la direction z est h ($-h/2 < z < h/2$). Il est totalement "libre", c'est à dire limité par des interfaces avec le vide (en pratique, avec l'air extérieur).

Le principe de l'expérience est le suivant. Les molécules de traceur sont fluorescentes. A $t = 0$, on illumine une portion du film par un pulse laser qui fait passer les molécules dans un état excité. La durée de vie de cet état excité est τ . On peut ensuite suivre l'évolution temporelle de la concentration $n(x, y, z, t)$ de molécules fluorescentes excitées. On admettra que celles-ci sont suffisamment diluées pour se comporter comme des traceurs indépendants.

En réalité, on suit l'évolution temporelle du nombre de molécules excitées par unité de surface dans le plan Oxy , $c(x, y, t) = \int_{-h/2}^{h/2} n(x, y, z, t) dz$.

Le milieu étant inhomogène et anisotrope, la diffusion au point de coordonnées x, y, z fait intervenir 2 coefficients $D_{//}(z)$ et $D_{\perp}(z)$. On va supposer que la partie diffusive de l'évolution de $c(x, y, t)$ peut être décrite par un coefficient de diffusion parallèle (au film liquide) *effectif*, donné par:

$$D_e(h) = \frac{1}{h} \int_{-h/2}^{h/2} dz D_{//}(z)$$

1 Ecrire dans ces conditions l'équation d'évolution pour c , prenant en compte la diffusion des particules marquées dans le plan xOy et la durée de vie finie des particules.

2 Justifier qualitativement que si on s'intéresse à des échelles de temps assez grandes (à préciser) la diffusion dans la direction perpendiculaire au film ne joue aucun rôle.

3 Montrer que la solution de l'équation obtenue au I-1, pour une condition initiale correspondant à une zone illuminée de rayon très faible autour de l'origine (fonction delta), est de la forme:

$$c(x, y, t) = f(t) c_0(x, y, t)$$

où c_0 est la solution de l'équation de diffusion à deux dimensions pour cette condition initiale -que l'on rappellera- et $f(t)$ une fonction que l'on précisera.

4 On considère un fluide semi-infini occupant le demi-espace $z > 0$, l'autre demi espace étant vide. Montrer que la mobilité dans la direction parallèle à xOy d'une particule qui se situe à une distance z de l'interface (c'est à dire du plan $z = 0$) peut s'écrire approximativement:

$$\mu(z) = \frac{\mu_0}{(1 - \phi(2z))}$$

où $\phi(2z)$ est la composante parallèle à l'interface du champ de vitesse que crée, *dans un fluide infini*, une particule située à la cote z et animée d'une vitesse unité, au point "image" (symétrique par rapport à $z = 0$) situé à la cote $-z$. μ_0 est la mobilité dans un système infini.

(NB: on pourra d'abord envisager une situation dans laquelle deux particules situées symétriquement par rapport au plan $z = 0$ dans un fluide infini se déplacent à la même vitesse. On calculera dans ces conditions la friction sur une des deux particules. On montrera ensuite que le même écoulement est obtenu pour un fluide semi infini, une seule particule et une interface libre).

II-5 Si on admet que les contributions des deux interfaces se superposent, on peut écrire la mobilité parallèle à xOy à la cote z dans le film sous la forme

$$\mu_f(z) = \mu(h/2 - z) + \mu(z - h/2) - \mu_0$$

Sachant que $\phi(z) \simeq \frac{\sigma}{2z}$ (pour $z \gg \sigma$), où σ est le diamètre des particules marquées, en déduire le comportement du coefficient de diffusion $D_e(h)$ en fonction de h . On admettra que $D_{//}(z)$ et $\mu(z)$ sont liés par la relation d'Einstein. On pourra se placer dans l'approximation $h \gg \sigma$.

II-6 Interpréter le fait que le coefficient de diffusion dans le film est augmenté par rapport à sa valeur dans un fluide infini. On pourra envisager ce qu'il advient de la quantité de mouvement transverse initialement échangée entre le traceur et le reste du fluide. Qualitativement, que se passerait-il pour un film confiné par des parois solides plutôt que libre?

PHYSIQUE STATISTIQUE HORS EQUILIBRE

Laser monomode

On décrit phénoménologiquement l'évolution temporelle de l'amplitude complexe $E(t)$ du champ électrique dans la cavité d'un laser monomode par l'équation suivante:

$$\frac{dE}{dt} = (a - b|E|^2)E - cE + L(t) \quad (1)$$

où a, b et c sont des coefficients phénoménologiques (positifs) et $L(t)$ un bruit vérifiant $\langle L(t) \rangle = 0$. $\langle L(t)L(t') \rangle = 0$. $\langle L(t)L^*(t') \rangle = \Gamma\delta(t - t')$. ($\Gamma > 0$)

Le terme impliquant a et b correspond au pompage, le terme cE et le bruit décrivent les pertes par émission spontanée et à travers les miroirs.

- 1) Pourquoi, dans le cas d'un laser, est il impossible de relier Γ à la température ?
- 2) On suppose d'abord que le bruit est absent. Discuter les solutions stationnaires pour E suivant la valeur des coefficients a, b, c . On écrira E sous la forme $s^{1/2} \exp(i\phi)$.
- 3) On suppose maintenant le bruit non nul. On s'intéresse à l'évolution de la distribution de probabilité des variables s et ϕ qui représentent respectivement l'intensité et la phase du champ. Soit $P(s, \phi, t)$ cette distribution. Montrer qu'elle obéit à l'équation:

$$\frac{\partial P(s, \phi, t)}{\partial t} = -2 \frac{\partial}{\partial s} ((a - c - bs) sP) + \Gamma \left[\frac{\partial}{\partial s} s \frac{\partial P}{\partial s} + \frac{1}{4s} \frac{\partial^2 P}{\partial \phi^2} \right] \quad (2)$$

Pour cela on pourra commencer par établir l'équation vérifiée par la distribution $P(E', E'', t)$ où E' et E'' sont respectivement les parties réelles et imaginaires du champ, puis par transformer cette équation en utilisant le formulaire donné ci dessous.

(NB: il est inutile ici de reproduire des démonstrations faites en cours; on pourra se contenter de rappeler les résultats nécessaires)

- 4) Quelle est la solution stationnaire pour $P(s, \phi, t)$? (on ne demande pas la normalisation). Quelles différences y a-t-il entre ce résultat et celui obtenu au 1) ?

- 5) Montrer que toutes les solutions de (2) approchent la solution stationnaire.

- 6) On s'intéresse maintenant au cas où Γ est faible, et où $a > c$. Montrer par des arguments qualitatifs que en partant d'une condition initiale quelconque pour E , on a successivement -une évolution rapide vers une amplitude s_0 fixée, dans un temps caractéristique que l'on précisera.

-une évolution lente de la phase ϕ sur une échelle de temps que l'on précisera.

En déduire un ordre de grandeur de la largeur spectrale $\Delta\omega$ du laser, en fonction de Γ et s_0 .

- 7) Plus quantitativement, on cherche à calculer la fonction de corrélation du champ $C_E(t_1 - t_2) = \langle E(t_1)E(t_2) \rangle$ et de son intensité $C_I(t_2 - t_1) = \langle s(t_1)s(t_2) \rangle$, dans une situation stationnaire. On s'intéresse au cas où $a > c$. Montrer que si Γ est suffisamment faible (préciser) on peut linéariser l'équation (2). On notera $\sigma = s - s_0$, où s_0 est l'intensité dans l'état stationnaire, et on montrera que (2) s'écrit:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = 2bs_0 \frac{\partial}{\partial \sigma} \sigma P + \Gamma s_0 \frac{\partial^2 P}{\partial \sigma^2} + \frac{\Gamma}{4s_0} \frac{\partial^2 P}{\partial \phi^2}$$

En déduire que l'évolution de E peut être décrite par deux équations de Langevin indépendantes, correspondant l'une à celle d'un oscillateur harmonique brownien, l'autre à une particule qui diffuse sur un cercle. En déduire l'expression des fonctions de corrélation:

$$C_E(t) = \exp(-\Gamma t/4s_0) \left(s_0 - \frac{\Gamma}{8bs_0} (1 - \exp(-2bs_0 t)) \right)$$

$$C_I(t) = s_0^2 + \Gamma/2b \exp(-2bs_0 t)$$

Formulaire

divergence en coordonnées polaires (r, θ) d'un vecteur $\mathbf{V}$:

$$\operatorname{div} \mathbf{V} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r V_r) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} V_\theta$$

laplacien en coordonnées polaires d'une fonction scalaire $F(r, \theta)$:

$$\Delta F = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial F}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 F}{\partial \theta^2}$$

PHYSIQUE STATISTIQUE HORS EQUILIBRE

Coefficients de transport et formules de Kubo

I. Viscosité de cisaillement

On se propose d'établir une expression de la viscosité de cisaillement η en fonction d'une fonction d'autocorrélation, semblable à celle obtenue dans le cours pour le coefficient de diffusion D .

1) L'équation de Navier-Stokes, régissant l'évolution de la vitesse locale $\vec{u}(\vec{r}, t)$ est :

$$m\rho \frac{\partial \vec{u}(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\vec{\nabla} P + \eta \Delta \vec{u}$$

où m est la masse d'une molécule, ρ la densité numérique, P la pression. $\vec{u}(\vec{r}, t)$ s'interprète comme la moyenne sur un volume petit, mais macroscopique de la variable dynamique :

$$\rho \vec{u}(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^N \vec{v}_i(t) \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t))$$

par définition :

$$\vec{u}(\vec{r}, t) = \frac{1}{v} \int_v \vec{u}(\vec{r} - \vec{r}', t) d\vec{r}'$$

On note $\vec{j}(\vec{k}, t) = \int d\vec{r} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \vec{u}(\vec{r}, t)$. Montrer que la composante transversale (perpendiculaire à $\vec{k}$) de $\vec{j}$, $\vec{j}_{\perp\alpha}$ ($\alpha = 1, 2$) vérifie l'équation d'évolution :

$$m\rho \frac{\partial \vec{j}_{\perp\alpha}(\vec{k}, t)}{\partial t} = -k^2 \eta \vec{j}_{\perp\alpha}(\vec{k}, t)$$

2) On note $\vec{z}$, un axe portant $\vec{k}$; $\vec{x}$ un axe perpendiculaire à $\vec{z}$. On considère la fonction de corrélation :

$$C(\vec{k}, t) = \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \overset{\circ}{x}_i(t) \overset{\circ}{x}_j(0) e^{-ik[z_i(t) - z_j(0)]} \right\rangle$$

Montrer que l'on peut écrire pour k petit :

$$C(\vec{k}, t) = C(\vec{k}, 0) \left(1 - \frac{k^2 \eta t}{\rho m} + \dots \right)$$

3) Montrer que :

$$C(\vec{k}, 0) = \frac{N k_B T}{m}$$

En déduire, en identifiant les coefficients de k^2 dans chaque membre de la première équation, l'expression suivante de η :

$$\eta = \frac{1}{2V k_B T} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N p_{x_i}(t) p_{x_j}(0) [z_i(t) - z_j(0)]^2 \right\rangle$$

où V est le volume, $p_{x_i} = m \overset{\circ}{x}_i$.

Montrer que l'on peut encore écrire :

$$\eta = \frac{1}{2Vk_B T} < \left[\sum_{i=1}^N \{z_i(t)p_{x_i}(t) - z_i(0)p_{x_i}(0)\} \right]^2 >$$

On peut donner obtenir cette forme en remarquant que :

$$\frac{d}{dt} \{z_i(t)p_{x_i}(t)\} = \frac{p_{z_i}(t)p_{x_i}(t)}{m} + z_i(t)F_{x_i}(t)$$

où $F_{x_i}(t)$ est la composante suivant x de la force s'appliquant sur la molécule i .

Montrer, enfin, que :

$$\eta = \frac{1}{Vk_B T} \int_0^{+\infty} dt < J(0)J(t) >$$

où

$$J = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_{z_i}p_{x_i}}{m} + z_i F_{x_i} \right)$$

II. Notions de simulation numérique hors-équilibre

Dans cette partie, nous présentons une méthode de calcul des coefficients de transport par simulation numérique, développée dans les années 80.

Les coefficients de transport mesurent la réponse du système à une force thermodynamique appliquée. Par exemple, le coefficient de diffusion relie le flux moyen de particule au gradient de potentiel chimique imposé

$$\mathbf{J} = -D\nabla\mu$$

Cependant, de telles contraintes (dites “thermiques”) sont très difficiles à implémenter numériquement. L'idée de la méthode est d'imposer une contrainte mécanique au système (i.e. un champ extérieur), telle que la susceptibilité du système vis-à-vis de cette contrainte soit précisément le coefficient de transport recherché. Autrement dit, ce champ extérieur “mime” l'action des gradients thermodynamiques présents dans les expériences. En général, cette contrainte fictive n'a pas d'interprétation physique très claire, mais sa nature mécanique permet de l'implémenter très facilement. Comme nous allons le montrer, la théorie de la réponse linéaire garantit la validité de ces algorithmes fictifs.

Nous allons prendre l'exemple du coefficient d'auto-diffusion dans un fluide.

1) On considère un système de N particules identiques en interaction. On place ces particules dans un champ extérieur fictif tel que les équation du mouvement soient :

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{p}_i/m$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{F}_i + (-1)^i \mathbf{F}_e$$

Montrer que ces équations du mouvement dérivent d'un hamiltonien. Comment s'écrit le terme de couplage au champ extérieur ?

2) On définit le courant microscopique $\mathbf{J}_m$ par

$$\mathbf{J}_m = \sum_i (-1)^i \mathbf{v}_i$$

En utilisant la théorie de la réponse linéaire, calculer le courant stationnaire $\langle \mathbf{J}_m \rangle$ obtenu en réponse au champ imposé.

3) Calculer la susceptibilité du système en terme de la fonction d'autocorrélation des vitesses du fluide à l'équilibre.

NB : on utilisera le fait que le système est isolé à l'équilibre.

4) En déduire que le coefficient d'autodiffusion peut se calculer par

$$D = \frac{(N-1)Vk_B T}{N^2} \lim_{F_e \rightarrow 0} \frac{\langle \mathbf{J}_m \rangle \cdot \mathbf{F}_e}{F_e^2}$$

PHYSIQUE STATISTIQUE HORS EQUILIBRE

Equation de Kramers à la limite des grandes frictions

Nous allons étudier la limite des grandes frictions de l'équation de Kramers et montrer qu'elle se réduit alors à l'équation de Smoluchowski.

1- Développement perturbatif standard

Nous allons considérer un fluide de particules Browniennes qui n'interagissent pas entre elles.

1) Rappeler l'équation de Kramers vérifiée par la fonction de distribution $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$.

2) Nous allons maintenant restreindre l'étude au cas d'un fluide à une seule dimension. En introduisant les notations

$$V = \frac{v}{v_T}, X = \frac{x}{v_T}, F = \frac{F}{Mv_T}$$

où $v_T = \sqrt{k_B T / M}$ est la vitesse thermique, vérifiez que l'équation de Kramers devient :

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(V f + \frac{\partial f}{\partial V} \right) = \frac{1}{\xi} \left(\frac{\partial}{\partial t} + V \frac{\partial}{\partial X} + F(X) \frac{\partial}{\partial V} \right) f$$

Sous cette forme, et dans la limite $1/\xi \rightarrow 0$, cette équation est bien adaptée à un développement perturbatif. Nous allons donc chercher la solution sous la forme :

$$f(X, V, t) = f^{(0)}(X, V, t) + \frac{1}{\xi} f^{(1)}(X, V, t) + \frac{1}{\xi^2} f^{(2)}(X, V, t) + \dots$$

Ecrire les équations vérifiées par $f^{(0)}$, $f^{(1)}$ et $f^{(2)}$.

Montrer que $f^{(0)}$ est de la forme :

$$f^{(0)} = \phi(X, t) e^{-\frac{V^2}{2}}$$

où $\phi(X, t)$ est a priori une fonction arbitraire. déduire de l'équation vérifiée par $f^{(1)}$ que :

$$\frac{\partial \phi(X, t)}{\partial t} = 0$$

Montrer de même que :

$$f^{(1)} = \psi(X, t) e^{-\frac{V^2}{2}} + \left(\phi(X) F(X) - \frac{\partial \phi}{\partial X} \right) V e^{-\frac{V^2}{2}}$$

où $\psi(X, t)$ est ici aussi une fonction arbitraire. De la même manière utiliser l'équation vérifiée par $f^{(2)}$ pour montrer que :

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial X} \left(\phi(X) F(X) - \frac{\partial \phi}{\partial X} \right) = 0$$

Donner alors l'expression de la fonction $f(X, V, t)$ au premier ordre en $1/\xi$.

3) Nous allons en fait nous intéresser à la fonction $\rho(X, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(X, V, t) dV$. Exprimer $\rho(X, t)$ en fonction de ϕ et ψ , et montrer qu'au premier ordre en $1/\xi$ cette fonction vérifie l'équation de Smoluchowski :

$$\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} = -\frac{1}{\xi M} \frac{\partial}{\partial x} (\rho(x, t) F(x)) + D \frac{\partial^2}{\partial x^2} \rho(x, t) \quad \text{où } D = \frac{k_B T}{\xi M}$$

(nous sommes revenu aux notations initiales).

4) Ce développement perturbatif est incohérent. Trouvez la faille. Comment y remédier ?

2- Développement en échelles multiples

Pour obtenir un développement consistant de l'équation de Fokker-Planck, nous allons utiliser la méthode dite des "échelles multiples". Pour cela, nous remplaçons la fonction de distribution physique $f(X, V; t)$ par une fonction auxiliaire, $f(X, V; \tau_0, \tau_1, \tau_2, \dots)$, dépendant de plusieurs variables temporelles. Parallèlement, la dérivée temporelle est développée suivant

$$\frac{\partial}{\partial t} \rightarrow \frac{\partial}{\partial \tau_0} + \xi^{-1} \frac{\partial}{\partial \tau_1} + \xi^{-2} \frac{\partial}{\partial \tau_2} + \dots$$

La fonction auxiliaire est ensuite développée en puissance du petit paramètre $1/\xi$, comme ci dessus, puis introduite dans l'équation de Kramers où les termes de mêmes ordres sont identifiés.

Finalement on obtiendra la solution physique en réduisant les différentes variables temporelles à la ligne physique :

$$\tau_0 = t ; \tau_1 = \xi^{-1} t ; \tau_2 = \xi^{-2} t ; \dots$$

de telle sorte que

$$f(X, V; t) = f^{1/\xi}(X, V; t, \xi^{-1} t, \xi^{-2} t, \dots)$$

est solution de l'équation de Kramers.

On peut noter que la dépendance en τ_i de la fonction de distribution caractérise l'évolution du système sur l'échelle de temps $t \sim \xi^i$ ($i = 0, 1, 2, \dots$).

1) Ecrire les équations vérifiées par $f^{(0)}$, $f^{(1)}$ et $f^{(2)}$.

2) Montrer que $f^{(0)}$ est de la forme :

$$f^{(0)} = \phi(X, \tau_0, \tau_1, \dots) e^{-\frac{V^2}{2}}$$

et que Φ est indépendante de τ_0 .

3) En déduire $f^{(1)}$ puis l'équation vérifiée par Ψ et Φ .

Montrer que Ψ est indépendante de τ_0 .

4) En se ramenant finalement à l'axe physique, montrer que la densité vérifie l'équation de Smoluchowski.

5) Qu'aurait-on obtenu si on avait tenu compte de l'échelle de temps la plus rapide $t \sim \xi^{-1}$?

Références :

Pour plus de détails concernant la technique des échelles multiples, on pourra consulter :

notions générales : A. Nayfeh, *Perturbation Methods* (Wiley, New-York, 1973), pp. 228-307.
sur l'exemple (très instructif) du gaz de Lorentz : J. Piasecki, "Time scales in the dynamics of the Lorentz electron gas", *American Journal of Physics* **61**, 718 (1993)

PHYSIQUE STATISTIQUE HORS EQUILIBRE

Intégrales de chemin : quelques exemples

I- Limite $D \rightarrow 0$ pour la diffusion

1. Rappeler l'expression de la probabilité de transition $P(f|i)$ pour un système de particules Browniennes, évoluant dans un milieu "absorbant". On note $A(\mathbf{r})$ la probabilité d'être absorbée au point $\mathbf{r}$, D le coefficient de diffusion et f la friction.
2. On considère maintenant des particules soumises à une force extérieure $\mathbf{F}$. Rappeler l'équation de Smoluchowski vérifiée par la densité de probabilité P . On supposera la condition initiale $P(\mathbf{r}, t) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$.
3. On pose $P(\mathbf{r}, t) = \gamma(\mathbf{r}, t) \exp(\int_{\mathbf{r}_0}^{\mathbf{r}} \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r} / 2k_B T)$. En déduire l'équation vérifiée par γ . En déduire que

$$P(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}_0, t_0) = e^{\frac{1}{2k_B T} \int_{\mathbf{r}_0}^{\mathbf{r}} \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r}} \cdot \int_{\mathbf{r}_0, t_0}^{\mathbf{r}, t} \mathcal{D}[\mathbf{r}(t)] e^{\left\{ -\frac{1}{D} \int_{t_0}^t \left(\frac{d\mathbf{r}}{dt} \right)^2 dt - \int_{t_0}^t \mathcal{V} dt \right\}}$$

avec

$$\mathcal{V} = \frac{\mathbf{F}^2}{4k_B T f} + \frac{\nabla \cdot \mathbf{F}}{2f}$$

4. Montrer que la densité de probabilité pour la particule de suivre une trajectoire donnée $\mathbf{r}(t)$ peut s'écrire sous la forme

$$W[\mathbf{r}(t)] = e^{-\frac{1}{4D} \int_{t_0}^t \mathcal{L}[\mathbf{r}(t)] dt}$$

et donner l'expression de $\mathcal{L}$.

5. Lorsque $D \rightarrow 0$ (c'est-à-dire lorsque les fluctuations dû au mouvement Brownien deviennent négligeables), quel est le chemin qui contribue le plus à l'intégrale précédente ?
6. Lorsque D est petit mais fini, montrer que le chemin qui contribue le plus à l'intégrale de chemin précédente suit la trajectoire d'équation

$$\frac{d^2 \mathbf{r}_c}{dt^2} = 2 D \nabla \mathcal{V} - \frac{1}{f} \frac{d\mathbf{r}_c}{dt} \times (\nabla \times \mathbf{F})$$

avec les conditions $\mathbf{r}_c(t_0) = \mathbf{r}_0$, $\mathbf{r}_c(t) = \mathbf{r}$

7. On admettra alors qu'en première approximation, le propagateur peut s'écrire

$$P(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}_0, t_0) \simeq K(t) e^{-\frac{1}{4D} \int_{t_0}^t \mathcal{L}[\mathbf{r}_c(t)] dt}$$

Comment déterminer la fonction $K(t)$?

8. Application : on considère le cas du mouvement Brownien unidimensionnel d'une particule soumise à une force harmonique, $F(x) = -\gamma f x$. Montrer que le propagateur s'écrit alors

$$P(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}_0, t_0) = \left\{ 2\pi \frac{D}{\gamma} (1 - \exp(-2\gamma t)) \right\}^{-1/2} \exp \left\{ -\frac{\gamma}{2D} \frac{(x - x_0 e^{-\gamma t})^2}{1 - e^{-2\gamma t}} \right\}$$

Indiquer pourquoi dans le cadre d'un modèle de Kramers, ce propagateur caractérise la relaxation vers l'équilibre de la fonction de distribution dans l'espace des vitesses.

Ce propagateur est appelé propagateur d'Orstein-Uhlenbeck. L'expression en est en fait exacte, à cause de la nature quadratique du potentiel.

II- Effet Aharonov-Bohm

On veut montrer ici qu'une particule chargée qui se déplace dans une région où les champs électrique et magnétique sont nuls peut toujours en subir l'influence. La particule obéit à l'équation de Schrödinger.

1. Rappeler l'expression du propagateur dans le cas d'une particule se déplaçant sous l'action d'un champ de forces extérieur conservatif.

Comment est modifiée cette expression lorsque la particule est soumise à un champ électromagnétique.

On considère maintenant l'expérience suivante : un solénoïde infini est placé devant un écran ; des particules chargées sont lancées sur l'écran à une distance "raisonnable" du solénoïde ; une figure d'interférence est observée, qui disparaît pour certaines valeurs (quantifiées) du flux magnétique du solénoïde.

2. Pourquoi la particule chargée subit-elle l'influence du solénoïde alors que les lignes de champ n'en sortent pas ?

3. Montrer que la topologie du système conduit à une quantification de la contribution du champ magnétique au Lagrangien du système. Quelle est l'interprétation physique de cette quantification ?

4. En déduire que le propagateur du système peut s'écrire sous la forme

$$P(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}_0, t_0) = e^{i \frac{q}{\hbar} \int_{\mathcal{C}_0} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{r}} \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} P_n(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}_0, t_0) e^{i \frac{q\Phi}{\hbar} n}$$

où $\mathcal{C}_0$ est un des chemins conduisant de $\mathbf{r}, t$ à $\mathbf{r}_0, t_0$, $\mathbf{A}$ est le potentiel vecteur, Φ est le flux magnétique du solénoïde, q la charge de la particule et P_n le propagateur du système sur une classe de chemin que l'on précisera.

5. En déduire que lorsque $\frac{q\Phi}{\hbar} = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, aucun effet d'interférence n'est observé. Quelle forme prend le propagateur dans ce cas ?

Lorsque la condition de quantification précédente n'est pas remplie, indiquer pourquoi des franges d'interférences sont observées. C'est l'effet Aharonov-Bohm.

PHYSIQUE STATISTIQUE HORS EQUILIBRE

Le "théorème de fluctuations" pour une particule brownienne

Dans les dernières années ont été établis plusieurs résultats qui permettent de quantifier dans quelle mesure un système de très petite taille est capable de "violier le second principe de la thermodynamique". Ces résultats sont connus sous le nom de théorèmes de fluctuation, et ont été établis moyennant un certain nombre d'hypothèses pour des systèmes hamiltoniens en contact avec un thermostat. Leur vérification expérimentale a porté sur des particules browniennes, et c'est ce cas que nous allons étudier.

Quelques références:

The fluctuation theorem D.J. Evans, D.J. Searles, *Advances in Physics* **51**, 1529 (2002)

Extended Heat-Fluctuation Theorems for a System with Deterministic and Stochastic Forces R. van Zon, E.G.D. Cohen *Phys. Rev. E* **69**, 056121 (2004)

Power and heat fluctuation theorems for electric circuits R. van Zon, S. Ciliberto, E. G. D. Cohen *Phys. Rev. Lett.* **92**, 130601 (2004)

Fluctuations and Irreversibility: An Experimental Demonstration of a Second-Law-Like Theorem Using a Colloidal Particle Held in an Optical Trap D. M. Carberry, J. C. Reid, G. M. Wang, E. M. Sevick, D. J. Searles, and D. J. Evans *Phys. Rev. Lett.* **92**, 140601 (2004)

Experimental Demonstration of Violations of the Second Law of Thermodynamics for Small Systems and Short Time Scales G. M. Wang, E. M. Sevick, E. Mittag, D. J. Searles, and D. J. Evans *Phys. Rev. Lett.* **89**, 050601 (2002)

On considère une particule colloïdale dans un solvant, maintenue dans un "piège optique" qui exerce sur elle un potentiel harmonique. Le piège harmonique est translaté par un opérateur extérieur à une vitesse fixe U .

On modélise cette situation, en une dimension, par l'équation suivante (équation de Langevin suramortie) pour la vitesse $V(t)$ et la position $X(t)$ de la particule

$$0 = -\zeta V(t) - k(X(t) - Ut) + R(t) \quad (3)$$

avec $R(t)$ la force aléatoire, telle que $\langle R(t) \rangle = 0$ et $\langle R(t)R(t') \rangle = 2k_B T \zeta \delta(t - t')$

1. Expliquer brièvement le principe de fonctionnement du piège optique (consulter la bibliographie ci dessus).
2. Exprimer formellement le travail W_τ fourni par l'extérieur à la particule entre deux instants t et $t + \tau$.
3. Calculer la valeur moyenne de W_τ .
4. Calculer la valeur moyenne $\langle Q_\tau \rangle$ de $Q_\tau = W_\tau - \Delta U_\tau$, où ΔU_τ est la variation de l'énergie potentielle de la particule dans le piège harmonique. Quelle est l'interprétation de cette quantité ?
5. Etudier la distribution de probabilité $P(W_\tau)$ de W_τ . On pourra d'abord montrer qu'il s'agit d'une distribution gaussienne, et en calculer les premiers moments.

6. Montrer dans ce cas particulier la relation de fluctuation

$$\frac{P(W_\tau)}{P(-W_\tau)} = \exp(W_\tau/k_B T) \quad (4)$$

Discuter cette relation en relation avec le second principe.

PHYSIQUE STATISTIQUE HORS EQUILIBRE

Microréversibilité, bilan détaillé, et méthode de Monte-Carlo

Microréversibilité et balance détaillée

Nous voulons montrer ici comment la réversibilité des équations d'évolution microscopiques d'un système se traduit de son évolution dans une description en termes de variables 'mésoscopiques' qui ne reprennent pas en détail toutes les variables microscopiques.

On considère un système qui au niveau microscopique est décrit par $2N$ coordonnées $\{q_i, p_i, i = 1..N\}$ (positions et impulsions). On souhaite décrire l'état de ce système par un nombre réduit de variables $\{x_i\}$, ($i = 1, \dots, n$). Ces variables sont donc des fonctions (complexes !) des $2N$ coordonnées des particules dans l'espace des phases $\{q_i, p_i, i = 1..N\}$. On supposera que les variables $\mathbf{x}_i$ sont des fonctions paires des p_i et donc invariantes par renversement du temps $t \rightarrow -t$ (l'extension au cas général est immédiate).

1. Donner quelques exemples concrets de la démarche précédente.
2. Quelle est la relation **formelle** entre la densité de probabilité $w(\mathbf{x})$ d'observer un écart $\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_n)$ à l'équilibre et la densité de probabilité $\rho(\Gamma) = \rho(\{q_i, p_i\})$ dans l'espace des phases ? Dans le cas d'un système isolé, quelle est la caractéristique essentielle de cette densité.
3. Quelle est la relation formelle entre la densité de probabilité $w(x)$ d'observer les valeurs $x = (x_1, \dots, x_n)$ et la densité de probabilité $\rho(\Gamma) = \rho(\{q_i, p_i\})$ dans l'espace des phases ? Dans le cas d'un système isolé, quelle est la caractéristique essentielle de cette densité ?

En déduire que $w(x)$ est proportionnelle au volume $|\Gamma_x|$ du domaine Γ_x dans l'espace des phases, correspondant au volume unité dans l'espace des $\mathbf{x}$ centré sur $\mathbf{x}$.

Dans la suite on note $P(x|x'; t)$ la densité de probabilité conditionnelle d'observer un écart x' après un temps t sachant que l'écart initial était $\mathbf{x}$. On note $\Pi(\{q_i, p_i\}|\{q'_i, p'_i\}; t)$ la densité de probabilité conditionnelle correspondante dans l'espace des phases.

4. Quelle relation entraîne la microréversibilité sur la densité Π ?

Pour établir la relation correspondante sur $P(x|x'; t)$, nous allons nous baser sur un argument géométrique dû à Wigner en 1954. On définit $\Gamma_{\mathbf{x}}$ et $\Gamma'_{\mathbf{x}}$ les domaines dans l'espace des phases correspondants aux états mésoscopiques $\mathbf{x}$ et $\mathbf{x}'$. Soit $\Gamma_{\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}'}$ le volume dans $\Gamma_{\mathbf{x}}$, dont les points représentatifs vont aboutir dans $\Gamma'_{\mathbf{x}}$ après un temps t .

5. Comment se définit $P(x|x'; t)$ en terme de ces volumes ?
6. En étudiant l'influence d'un renversement du temps $t \rightarrow -t$, montrer que les volumes $|\Gamma_{\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}'}|$ et $|\Gamma_{\mathbf{x}' \rightarrow \mathbf{x}}|$ sont égaux.

7. A l'aide des résultats des questions 1., 3. et 4., en déduire la relation dite de "bilan détaillé" (detailed balance)

$$w(\mathbf{x})P(x|x';t) = w(\mathbf{x}')P(x'|x;t) \quad (5)$$

Comment se généralise cette relation si l'on considère des variables $\mathbf{y}$ impaires en les moments p_i ?

Cette relation permet de montrer les relations de réciprocity d'Onsager. Elle est également à la base des méthodes de simulations de Monte-Carlo, qui calculent les propriétés thermodynamiques d'un système quelconque en lui faisant parcourir son espace des phases suivant une marche aléatoire.

La méthode de Monte-Carlo

La méthode numérique dite 'Monte-Carlo' a été inventée à la fin des années 1940 par les mathématiciens appliqués et physiciens travaillant à Los Alamos (N. Metropolis, AW. Rosenbluth, MN. Rosenbluth, AH. Teller et E. Teller, "*Equation of state calculations by fast computing machines*" Journal of Chemical Physics, **21** 1087 (1953)). L'idée est de pouvoir calculer numériquement des valeurs statistiques de la forme

$$\langle A(\mathbf{x}) \rangle = \int d\mathbf{x} w(\mathbf{x}) A(\mathbf{x}) \quad (6)$$

pour une distribution $w(\mathbf{x})$ connue (par exemple une distribution de Boltzmann, $w(\mathbf{x}) \sim \exp(-\beta E(\mathbf{x}))$) sans résoudre des équations dynamiques microscopiques. Bien sur on se place dans le cas où la distribution $w(\mathbf{x})$ est trop complexe pour qu'on puisse l'échantillonner directement, c'est à dire tirer au hasard des valeurs de $\mathbf{x}$ qui aient la distribution $w(\mathbf{x})$.

Pour une discussion récente et très pédagogique on pourra consulter W. Krauth

La solution consiste à générer dans l'espace des $\mathbf{x}$ une 'chaîne de Markov' c.à.d. une suite aléatoire d'états $\mathbf{x}_i$ tels que le choix de l'état $i+1$ dépend uniquement de l'état i . La chaîne de Markov est entièrement définie par la donnée de 'probabilités de transition' $P(\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}')$ qui pour une paire d'états donne la probabilité que l'état $\mathbf{x}'$ soit choisi comme état $i+1$ si l'état i est $\mathbf{x}$.

On note $W(\mathbf{x}, i)$ la distribution de probabilité des états générés par la chaîne de Markov après i pas

1. Ecrire l'équation ("équation maîtresse") vérifiée par $W(\mathbf{x}, i)$ et $W(\mathbf{x}, i+1)$ en fonction des $P(\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}')$
2. On **suppose** que la distribution $W(\mathbf{x}, i)$ converge vers une distribution stationnaire (indépendante de i) $w(\mathbf{x})$. Quelle relation existe entre les $P(\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}')$ et $w(\mathbf{x})$? Montrer que la relation de "bilan détaillé" 5 permet de vérifier cette condition.
3. **Algorithme de Métropolis**: on se place dans le cas où $w(\mathbf{x})$ est une distribution de Boltzmann. L'algorithme de Métropolis pour engendrer une chaîne de Markov est constitué par la définition suivante $P(\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}')$:
 -à partir d'un état $\mathbf{x}$ donné, on choisit $\mathbf{x}'$ au hasard dans un voisinage de $\mathbf{x}$ de rayon donné (le "voisinage" étant défini au sens topologique, suivant une norme définie dans l'espace des états)
 -si l'énergie de $\mathbf{x}'$ est plus basse que celle de $\mathbf{x}$, $\mathbf{x}'$ constitue l'état suivant de la chaîne.
 -si l'énergie de $\mathbf{x}'$ est plus grande que celle de $\mathbf{x}$, on définit $q = \exp \beta(E(\mathbf{x}) - E(\mathbf{x}'))$.

On tire ensuite un nombre aléatoire p uniformément distribué entre 0 et 1. Si $p > q$ l'état suivant dans la chaîne sera $\mathbf{x}'$. Sinon ce sera à nouveau $\mathbf{x}$.

Décrire l'implémentation de cet algorithme dans deux cas simples, un modèle d'Ising et un ensemble de disques durs confinés dans un volume fini.

4. Montrer que l'algorithme précédent peut se résumer par les formules suivantes

$$\mathcal{P}(\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}') = \Pi_0(\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}') \Pi_a(\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}') \quad (7)$$

où la probabilité de transition "a priori" Π_0 correspond au choix uniforme de $\mathbf{x}'$ dans un voisinage de $\mathbf{x}$, et la probabilité d'acceptation Π_a s'écrit

$$\Pi_a(\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}') = \min(1, \frac{w(\mathbf{x}')}{w(\mathbf{x})}) \quad (8)$$

5. Montrer que cet algorithme obéit au bilan détaillé.
6. Dans certains cas, $E(\mathbf{x})$ peut être la somme d'un terme "simple" $E_0(\mathbf{x})$ (par exemple quadratique, qui donne lieu à une distribution gaussienne facile à échantillonner) et d'un reste $E_1(\mathbf{x})$. Proposer dans ce cas une modification de l'algorithme en modifiant à la fois la probabilité "a priori" et la probabilité "d'acceptation", qui permette de parcourir plus efficacement l'espace des phases (c'est à dire de diminuer le nombre de situations dans lesquelles deux états successifs de la chaîne sont identiques).

PHYSIQUE STATISTIQUE HORS EQUILIBRE

Le "modèle des pièges" pour la transition vitreuse

Un système est dit vitreux lorsque le temps caractéristique de sa relaxation (c'est à dire le temps que met une fonction de corrélation pour décroître) devient plus grand que les temps expérimentalement accessibles.

Ce sujet se propose d'étudier un modèle simple développé par Jean-Philippe Bouchaud dans les années 1990 pour décrire quelques propriétés de systèmes vitreux.

Références à consulter:

- *Weak ergodicity breaking and aging in disordered systems* J-P. Bouchaud, J. de Physique I, **2**, 1705 (1992)
- *On a dynamical model of glasses*, J-P. Bouchaud, C. Monthus, A. Comtet, J. de Physique I **5**, 1521 (1995)
- *The Kovacs effect in model glasses* E M Bertin, J-P Bouchaud, J-M Drouffe and C Godrèche J. Phys. A **36** 10701-10719

Description du modèle

Dans la version la plus simple du modèle, on considère un système dont l'état est entièrement caractérisé par la valeur de son énergie, E . Ce système possède une densité d'état en énergie $\rho(E)$. Dans la suite cette densité d'états est normalisée à 1, c'est à dire que $\rho(E)dE$ est la probabilité pour qu'un état aie une énergie entre E et $E + dE$. Le système est en contact avec un thermostat à la température T ($\beta = 1/k_B T$).

On suppose que $\rho(E)$ décrit une distribution de 'pièges', c'est à dire que les valeurs de E accessibles sont toutes négatives. Le système est caractérisé par la dynamique suivante: si le système est à dans l'état E , il a une probabilité par unité de temps $1/\tau(E)$ de quitter cet état et de se retrouver dans un état d'énergie E' choisi au hasard.

Soit $P(E, t)$ la distribution de probabilité en énergie du système à l'instant t .

1. Faire un schéma décrivant la dynamique du système.
2. Montrer que la description précédente correspond à l'équation d'évolution

$$\frac{\partial P(E, t)}{\partial t} = -\frac{1}{\tau(E)}P(E, t) + \rho(E) \int dE' \frac{1}{\tau(E')} P(E', t) \quad (9)$$

On vérifiera en particulier la conservation de $\int P(E, t)dE$.

3. Montrer que en choisissant pour $\tau(E)$ une loi d'Arrhenius $\tau(E) = \tau_0 \exp(-E/k_B T)$ on assure que la distribution de Boltzmann à la température T est une solution stationnaire de l'équation d'évolution. Dans la suite on suppose cette loi vérifiée.

Dynamique d'équilibre

1. On suppose que la densité d'états est exponentielle:

$$\rho(E) = r \exp(E/k_B T_0) \text{ pour } E < 0$$

$$\rho(E) = 0 \text{ pour } E > 0$$

où T_0 et r sont des constantes. Calculer la distribution $f(\tau)$ des temps de séjour possibles. Montrer qu'il existe une température caractéristique T_0 en dessous de laquelle on ne peut plus définir un temps de séjour moyen.

2. On se place à $T > T_0$. On suppose le système à l'équilibre, $P(E, t) = P_{eq}(E)$. En plus de son énergie, chaque état i du système est caractérisé par sa magnétisation M , qui est une variable aléatoire valant avec probabilité égale $M = \pm 1$, et est décorrélée de l'énergie. On veut calculer la fonction de corrélation $C(t) = \langle M(t)M(0) \rangle$.

Montrer que $C(t)$ est la probabilité que le système n'aie pas changé d'état entre les instants 0 et t , et est donnée par

$$C(t) = \int_{-\infty}^0 dE P_{eq}(E) \exp(-t/\tau(E)) \quad (10)$$

3. A partir de l'équation 10 montrer que $C(t)$ décroît linéairement au temps courts (préciser) et décroît comme une loi de puissance $C(t) \sim (\Gamma_0 t)^{-a}$ pour des temps longs, $t > \tau(T)$. Préciser les valeurs de l'exposant a et du temps $\tau(T)$ en fonction de la température.

Fluctuation dissipation à l'équilibre

On couple le système à un champ magnétique H , de sorte que l'énergie de l'état d'énergie E et de magnétisation M est modifiée en $E' = E - HM$.

Le temps $\tau(E)$ est modifié de manière correspondante en $\tau(E') = \exp(E'/k_B T)$

1. Exprimer la distribution de probabilité $P(E, M)$ pour un système à l'équilibre en présence d'un champ H .
2. On soumet le système (pris à $T > T_0$) à un champ H constant pour $t < 0$. A l'instant $t = 0$, on annule le champ magnétique. Calculer en s'inspirant de l'équation 10 la magnétisation moyenne $\langle M(t) \rangle$ à l'instant t , dans la limite de la réponse linéaire. Vérifier le théorème de fluctuation dissipation.
3. Ecrire l'équation vérifiée par $P(E, M, t)$ en présence d'un champ oscillant, dans la limite de la réponse linéaire.

Dynamique de vieillissement

Le système est maintenant 'trempé' à une température $T < T_0$, c'est à dire qu'on part d'un état d'équilibre où la température est $T_1 > T_0$ et où le système est à l'équilibre, et on abaisse brutalement la température à $T < T_0$.

La trempe est effectuée à $t = 0$. On appelle t_w le temps écoulé depuis la trempe (temps de 'vieillessement').

Comme précédemment, $f(\tau)$ est la distribution de probabilité des temps de relaxation. On rappelle que en dessous de T_0 $\int_0^\infty \tau f(\tau) d\tau$ diverge.

1. On appelle $N(t_w)$ le nombre d'états visités entre 0 et t_w . On appelle E^* l'énergie la plus grande (en valeur absolue) visitée entre 0 et t_w , et τ^* le temps associé. Justifier ensuite les deux égalités approximatives suivantes

$$N(t_w) \int_{\tau^*}^{\infty} d\tau f(\tau) \simeq 1 \quad (11)$$

$$t_w = \sum_{i=1}^{N(t_w)} \tau_i \simeq N(t_w) \int_0^{\tau^*} d\tau \tau f(\tau) \quad (12)$$

Déduire de ces deux équations que après un temps t_w , le temps de corrélation du système est de l'ordre de t_w .

2. Plus quantitativement on cherche à calculer la distribution en énergie $P(E, t)$ du système trempé à $t = 0$. On introduit la transformée de Laplace $P(E, s) = \int_0^{\infty} dt P(E, t) \exp(-st)$. Montrer que

$$sP(E, s) - P(E, t = 0) = -\frac{1}{\tau_0} \exp(E/T) P(E, s) + \Gamma(s) \rho(E) \quad (13)$$

où on précisera l'expression de $\Gamma(s)$.

3. En étudiant le comportement de $P(E, s)$ pour s petit montrer que

$$P(E, s) \sim \frac{\exp(\beta E)}{(1 + s \exp(\beta E))(s \exp(\beta E))^{T/T_0}} \quad (14)$$

Pour cela on recalculera $\Gamma(s)$ à partir de l'équation 13, et on montrera que dans la limite s petit $\Gamma(s)$ se comporte comme s^{-T/T_0}

4. Etudier la fonction de corrélation de la magnétisation entre deux instants $t > 0$ et $t' > t$. Montrer que c'est, aux temps longs, une fonction de t'/t .

PHYSIQUE STATISTIQUE HORS EQUILIBRE

Transition sol-gel sous cisaillement de systèmes micellaires

Les surfactants sont des molécules présentant une dissymétrie fonctionnelle (tête polaire type $-OH$ et queue carbonée, type C_nH_p), de telle sorte que la “tête” est plutôt hydrophile et la “queue” hydrophobe. Lorsqu’on les met en solution aqueuse, celles-ci s’agrègent pour former des structures à grande échelle, afin d’optimiser les coûts énergétiques (en fait d’énergie libre) liés à la dissymétrie entre la tête et la queue. Suivant les conditions, elles peuvent s’agréger en phases lamellaires bidimensionnelles, en micelles sphériques, ou en “tubes” monodimensionnels (type spaghetti). On s’intéresse ici à ce type de systèmes.

L’article (Cates et Turner, Europhysics Letters, **11**, pp681-686, 1990 (à consulter à la bibliothèque)) considère la physique de tels systèmes sous cisaillement. Les auteurs proposent un mécanisme essayant d’expliquer des observations expérimentales dans de tels systèmes, rapportant une augmentation importante de la viscosité à un taux de cisaillement “critique” bien déterminé. C’est ce qu’on appelle usuellement en rhéologie un comportement “rhéo-épaississant” (shear-thickening). Il y a un très fort intérêt suscité par de tels résultats à l’heure actuelle, car ces comportements rhéo-épaississants présentent de nombreuses analogies avec les transitions de phase, mais ici avec le cisaillement comme paramètre de contrôle.

I. Description de la dynamique d’aggrégation-scission :

1) Dans l’équation (2), justifier l’origine physique de chacun des termes $F_1(\Psi)$, $F_2(\Psi)$.

2) Le terme $F_2(\Psi)$ est détaillé dans la note de bas de page (1) (en bas de la page 683). Justifier chacun des termes sur la base des hypothèses proposées par les auteurs.

Montrer que la solution de l’équation $F_2(\Psi) = 0$ est celle donnée dans les équations (6) et (7). Pourquoi peut-on appeler cette solution “solution d’équilibre local”.

II. Solution stationnaire et développement de Chapman-Enskog :

1) Suivant l’hypothèse des auteurs, le processus de scission-aggrégation (ie processus “chimique”) est supposé rapide devant le processus de diffusion. Considérer l’ordre de grandeur des différents termes de (2) et justifier dans ce cas que physiquement l’équation (2) peut se re-écrire formellement

$$0 = \frac{\partial \Psi}{\partial t} = F_1(\Psi) + \frac{1}{\epsilon} F_2(\Psi)$$

avec $\epsilon \sim \tau D$, $\tau = k\lambda_0$ (λ_0 défini dans l’équation (7)).

2) On cherche une solution stationnaire de (2) sous la forme

$$\Psi = \Psi^{(0)} + \epsilon \Psi^{(1)}$$

Montrer que $\Psi^{(0)}$ est donné par la solution d’équilibre local.

Quelle équation vérifie $\Psi^{(1)}$?

En déduire que

$$\int dL L(F_1(\Psi^{(0)}) + F_2(\Psi^{(1)})) = 0$$

Montrer que quelque soit la fonction ϕ , le terme F_2 vérifie

$$\int dL L F_2(\phi) = 0$$

et interpréter physiquement ce résultat.

En déduire les équations (5), puis (8) (dans l'équation (8), on ne s'attachera pas à retrouver les différentes constantes numériques).

Plus généralement, le développement perturbatif décrit ci-dessus est en fait l'une des premières étapes du développement dit de "Chapmann-Enskog". Il a été proposé initialement pour résoudre perturbativement l'équation cinétique de Boltzmann. (dans ce dernier cas cependant, on cherche à obtenir une solution explicite pour le terme correctif -l'équivalent de $\Psi^{(1)}$ -, alors qu'ici on n'en avait pas explicitement besoin). C'est sur la base de ce développement que l'on peut obtenir des expressions **microscopiques** pour le coefficient de diffusion, la viscosité, etc...

De nombreux auteurs décrivent en détail ce développement. Pour information, on peut citer les livres de Kreuzer, Cercignani (très complet pour la résolution de l'équation de Boltzmann), ainsi que le livre (difficile) de Chapman et Cowling.

III. Transition sol-gel sous écoulement :

Les auteurs considèrent le cas (techniquement beaucoup plus simple) d'un écoulement potentiel pour lequel le tenseur de cisaillement s'écrit :

$$\kappa = \dot{\epsilon} \left(\frac{1}{2} (e_x e_x + e_y e_y) - e_z e_z \right)$$

(les e_α sont les vecteurs unitaires formant le trièdre direct)

Montrer que pour ce type d'écoulement, on a

$$\mathbf{u} \times \kappa \cdot \mathbf{u} = \mathcal{R} \left(-\frac{3\dot{\epsilon} u_z^2}{4} \right)$$

(on pourra se référer au Doi et Edwards sur ce point). Pourquoi appelle-t-on cet écoulement "potentiel" ?

En déduire l'équation (9) pour $\lambda(\mathbf{u})$, la taille caractéristique dans la direction $\mathbf{u}$.

Discuter physiquement pourquoi $\lambda(\mathbf{u})$ diverge lorsque le terme constant V_0 devient égal à $V_0 = 3\dot{\epsilon}/4$. Pourquoi s'attend-on intuitivement à ce que le système devienne un gel dans ce cas ?

En déduire que le taux de cisaillement critique pour cette transition vérifie

$$\dot{\epsilon}_c \sim D(\lambda_0) \sim \frac{D_0}{\lambda_0^3}$$

λ_0 étant la taille moyenne des micelles dans le système à l'équilibre.

Proposer une interprétation simple pour justifier ce résultat.

PHYSIQUE STATISTIQUE HORS EQUILIBRE

Fluctuations dans un circuit électrique

Première partie

On considère un circuit électrique fermé, formé d'une résistance R , d'une inductance L et d'une capacité C en série. Le circuit se trouve à la température T . Lorsqu'une intensité I circule dans la résistance R , la tension aux bornes de la résistance est la somme de deux termes: le terme "ohmique" habituel $-RI$, et un terme $V(t)$ qui décrit une tension fluctuant rapidement, que l'on peut associer au mouvement thermique désordonné des électrons de conduction. L'équation électrique du circuit est donc de la forme:

$$L \frac{dI}{dt} + RI + \frac{1}{C} \int_{-\infty}^t I(s) ds = V(t) \quad (1)$$

I-1 Soit $V(\omega)$ la composante de Fourier à la pulsation ω de la tension fluctuante $V(t)$. Etablir la relation entre $V(\omega)$ et la composante de Fourier $I(\omega)$ de l'intensité fluctuante correspondante. On introduira l'impédance complexe $Z(\omega)$ du circuit.

I-2 Calculer le carré moyen $\langle I^2 \rangle$ de l'intensité fluctuante dans le circuit. On introduira le changement d'énergie libre $\Delta F(I)$ associé à une fluctuation I de l'intensité.

I-3 Dédurre des questions 1 et 2 une relation intégrale entre la densité spectrale $S(\omega)$ de la tension fluctuante $V(t)$, $Z(\omega)$, L et T .

I-4 Soit ω_0 la fréquence de résonance du circuit. On se place dans la limite $L \rightarrow \infty$, $C \rightarrow 0$, ω_0 fixé, de sorte que le circuit est accordé de manière très précise sur ω_0 . Montrer alors que la relation du I-3 se ramène à

$$S(\omega_0) = \frac{1}{\pi} k_B T R$$

I-5 Discuter les caractéristiques statistiques du signal de tension aux bornes de la résistance (Bruit de Nyquist Johnson). Le résultat du I-4 peut-il être physiquement correct pour toutes les valeurs de ω_0 ? Quelle limite supérieure faut-il envisager pour la validité de ce résultat? Faire un schéma représentant qualitativement l'allure réelle de la fonction $S(\omega)$.

Deuxième partie On suppose que les électrons dans un conducteur peuvent être décrits par un modèle de particules classiques de masse m , sans interactions, dont la fonction de distribution $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ obéit à l'équation de Boltzmann-Lorentz

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} - \frac{e}{m} \vec{E}(t) \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} = -D_{coll} f$$

où D_{coll} est un opérateur linéaire qui décrit les collisions, et $\vec{E}(t)$ le champ électrique agissant sur les électrons.

II.1 Résoudre formellement cette équation à l'ordre linéaire en $\vec{E}(t)$. On écrira $f = f_0 + g$, où f_0 est une solution d'équilibre de l'équation en champ nul. On supposera que le système est homogène.

II.2 En déduire l'expression formelle du courant électrique $\vec{j}(t)$ à l'ordre linéaire en $\vec{E}$

II.3 L'opérateur D_{coll} est défini par

$$-D_{coll}f(\vec{r}, \vec{v}, t) = -f(\vec{r}, \vec{v}, t) \int d^3\vec{v}' W(\vec{v}, \vec{v}') + \int d^3\vec{v}' W(\vec{v}', \vec{v}) f(\vec{r}, \vec{v}', t)$$

où $W(\vec{v}, \vec{v}')$ est le taux de transitions induites par les collisions de $\vec{v}$ vers $\vec{v}'$. Montrer que si les collisions sont élastiques on peut écrire:

$$\exp(-D_{coll}t)(\vec{v}f_0) = f_0 \exp(-D_{coll}t)(\vec{v})$$

II.4 Soit $\Omega(\vec{v}, \vec{v}_0, t)$ la distribution définie par

$$\Omega(\vec{v}, \vec{v}_0, t) = \exp(-D_{coll}t)\delta(\vec{v} - \vec{v}_0)$$

. Quelle est la signification physique de cette quantité ? (on pourra envisager la solution de l'équation (1) dans une situation homogène et à champ électrique nul)

II.5 En déduire que le courant à l'instant t s'écrit

$$j_\alpha(t) = \int_{-\infty}^t \Phi_{\alpha\beta}(t-t')E_\beta(t')dt'$$

où les indices désignent des composantes cartésiennes, et Φ est donnée par

$$\Phi_{\alpha\beta}(t) = \frac{ne^2}{k_B T} \langle v_\alpha(t)v_\beta(0) \rangle$$

n étant la densité d'électrons et les crochets de moyenne indiquant une moyenne d'équilibre (champ extérieur nul).

NB: on remarquera que f_0 est une distribution Maxwellienne des vitesses.

II.6 En déduire que la conductivité σ peut s'écrire sous la forme $\sigma = ne^2\tau/m$, où τ est un temps de relaxation que l'on définira. Dans quelle plage de fréquence la conductivité peut elle être considérée comme indépendante de la fréquence ? Si on considère que σ est indépendante de la fréquence sur l'intervalle $[0, \infty]$, quelle est la forme de la fonction d'autocorrélation de la vitesse d'un électron ?

II.7 On suppose que la conductivité σ est indépendante de la fréquence. On considère un barreau conducteur de section S , de longueur L , dont la résistance est R . Soit $V(t)$ la tension fluctuante qui existe entre les deux extrémités de ce barreau, maintenu à la température T . Montrer que

$$\langle V(t)V(t') \rangle = 2Rk_B T \delta(t-t')$$

.

PHYSIQUE STATISTIQUE HORS EQUILIBRE

Facteur de structure dynamique

I. Facteur de structure dynamique

Calculer le facteur de structure dynamique défini par

$$S(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{\pi} \text{Re} \int_0^{+\infty} dt \exp(i\omega t) \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j} \exp [i\vec{k} \cdot (\vec{r}_i(t) - \vec{r}_j(0))] \right\rangle$$

où les $\langle \rangle$ désignent une moyenne d'équilibre, et les $\vec{r}_i(t)$ sont les positions des particules à l'instant t , dans les deux cas suivants.

- 1) Les particules sont un gaz parfait classique, constitué d'atomes de masse M , à la température T .
- 2) Les particules sont un ensemble de particules browniennes *sans interactions entre elles*, dans la limite des grandes frictions, que l'on pourra caractériser par leur coefficient de diffusion D .
- 3) Si les particules sont des molécules diluées dans un solvant, discuter dans quels domaines de fréquence et vecteur d'onde on peut utiliser les expressions obtenues au 1) et au 2), respectivement. Comparer les graphes de $S(k, \omega)$ en fonction de ω à k fixé dans les deux cas.
- 4) Expliquer quel est le comportement de $S(k, \omega)$ dans un fluide près de son point critique, dans la limite des grands vecteurs d'onde et des basses fréquences (on pourra réexprimer $S(k, \omega)$ en fonction des composantes de Fourier $\rho(\vec{k}, t)$ de la densité microscopique.). Discuter comment évolue le graphe de $S(k, \omega)$ fonction de ω (k fixé) lorsqu'on approche le point critique.

II. Théorème H pour le mouvement Brownien

On considère N particules browniennes dans un volume V de solvant, à la température T , en l'absence de forces extérieures. Soit $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ la fonction de distribution de ces particules., M leur masse et ξ le coefficient de friction solvant-particule.

- 1) A partir de l'équation de Fokker-Planck, montrer que $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ vérifie:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \frac{\xi}{M} \frac{k_B T}{M} \frac{\partial}{\partial \vec{v}} \left(f \frac{\partial}{\partial \vec{v}} (\ln(f/f_{eq})) \right)$$

où f_{eq} est la fonction de distribution d'équilibre, dont on précisera l'expression.

- 2) Soit $\rho(\vec{r}, t)$ la densité de particules, et $\mathbf{u}(\vec{r}, t)$ leur vitesse moyenne. Montrer que

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\text{div}(\rho \mathbf{u})$$

NB: on rappelle que la vitesse moyenne se définit à partir du courant de particules $\vec{J}$ par $\vec{J} = \rho \mathbf{u}$.

- 3) On définit la densité d'entropie par

$$s(\vec{r}, t) = -k_B \int f \ln(f/f_{eq} \alpha) d^3 \vec{v}$$

où α est une constante.

Quelle est la signification de α ?

Montrer que

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \text{div}(s\mathbf{u} + \vec{J}_s) + \sigma$$

où $\vec{J}_s$ et $\sigma(\vec{r}, t)$ sont respectivement un courant et une production locale d'entropie dont on donnera les expressions. Discuter la signification des deux termes $s\mathbf{u}$ et $\vec{J}_s$.

PHYSIQUE STATISTIQUE HORS EQUILIBRE

Une autre approche du théorème de fluctuation dissipation

Cette présentation du théorème de fluctuation dissipation est inspirée par l'article: *Energy Flow, Partial Equilibration, and Effective Temperatures in Systems with Slow Dynamics*, L. F. Cugliandolo, J. Kurchan, L. Peliti, Phys. Rev. E55 3898-3914 (1997) (voir plus particulièrement l'appendice B)

On considère un système à grand nombre de degrés de liberté d'Hamiltonien H_0 . Ce système peut être couplé à un oscillateur harmonique classique à un degré de liberté X , de masse M et de fréquence ω_0 . Le couplage se fait par l'intermédiaire d'une observable A du système, de sorte que l'Hamiltonien de l'ensemble oscillateur harmonique + système s'écrit:

$$H(\Gamma, X, \dot{X}) = H_0(\Gamma) - fXA(\Gamma) + \frac{1}{2}M\dot{X}^2 + \frac{1}{2}M\omega_0^2X^2$$

Ici Γ représente un point de l'espace des phases du grand système, et f est un nombre petit qui caractérise l'intensité du couplage. On suppose que le couplage est "branché" à $t = 0$, l'oscillateur étant immobile pour $t < 0$.

I-1 Soit $A_0(t)$ la valeur qu'aurait l'observable A à l'instant t en l'absence de la perturbation $-fXA$. On introduit la fonction de réponse linéaire $\chi_{AA}(t)$ (notée $\chi(t)$). Justifier que l'on peut écrire:

$$A(t) = A_0(t) + f \int_0^t ds \chi(t-s)X(s)$$

sans prendre une moyenne d'ensemble dans le cas où A est une variable extensive de la forme $\sum_i^N a_i$, l'indice i se référant aux degrés de liberté du système, supposés tous équivalents.

I-2 Ecrire l'équation différentielle qui régit l'évolution de l'oscillateur $X(t)$ en présence du couplage $-fXA$.

I-3 En combinant les deux équations précédentes, montrer que l'on peut écrire:

$$X(t) = f \int_0^t G(t-s)A_0(s)ds$$

où G est une fonction dont on exprimera la transformée de Fourier $\hat{G}(\omega)$ en fonction de ω , ω_0 , f , M , et $\hat{\chi}(\omega)$.

I-4 En déduire l'égalité que:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle X(t)^2 \rangle = f^2 \int \frac{d\omega}{2\pi} \hat{G}(\omega) \hat{G}(-\omega) \hat{C}(\omega)$$

où $C(\omega)$ est la transformée de Fourier de la fonction de corrélation de A en l'absence de couplage, $C(\tau) = \langle A_0(t+\tau)A_0(t) \rangle$.

I-5 Evaluer l'intégrale ci dessus par la méthode des résidus. On notera que le déplacement des pôles par rapport à l'axe réel est d'ordre 2 en f , et que seule la partie imaginaire de ce déplacement (proportionnelle à $\chi''(\omega)$) est donc à prendre en compte dans la limite $f \rightarrow 0$. En déduire l'expression du théorème de fluctuation dissipation sous la forme d'une relation entre $\chi''(\omega)$ et $\hat{C}(\omega)$.

I-6 On suppose que $C(t)$ est de la forme $C(t) = C_0 \exp(-t/\tau)$. A quelle condition pourra-t-on décrire le mouvement de l'oscillateur par une équation de Langevin ?

PHYSIQUE STATISTIQUE HORS EQUILIBRE

Structure et dynamique de particules en interaction

Facteur de structure de particules en interaction

On considère un gaz classique, de densité moyenne ρ , à la température T . Les atomes de ce gaz interagissent deux à deux par un potentiel d'interaction $v(r)$, fonction de leur distance r . On supposera que ce potentiel admet une transformée de Fourier $\hat{v}(k)$, définie par

$$\hat{v}(k) = \int d^3\vec{r} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) v(r)$$

On se propose de calculer approximativement le facteur de structure $S(k) = \frac{1}{N} \langle \rho_{\vec{k}} \rho_{-\vec{k}} \rangle$ de ce système, en utilisant la théorie de la réponse linéaire. N est le nombre d'atomes, $\rho_{\vec{k}} = \sum_{p=1}^N \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_p)$ la composante de Fourier $\vec{k}$ de la densité microscopique.

1. On suppose que les atomes sont soumis à un potentiel extérieur faible $U(\vec{r})$. Rappeler la relation de réponse linéaire entre les composantes de Fourier de la densité moyenne $\langle \rho(\vec{r}) \rangle$ (notées $\langle \rho(\vec{k}) \rangle$) et celles de $U(\vec{r})$.

2. Lorsque le gaz a une densité non uniforme $\langle \rho(\vec{r}) \rangle$, il crée au point $\vec{r}$ un potentiel non uniforme. Montrer que la composante de Fourier $U_i(\vec{k})$ de ce potentiel "interne" est reliée à la composante de Fourier $\vec{k}$ de la densité et au potentiel d'interaction par $U_i(\vec{k}) = \langle \rho(\vec{k}) \rangle \hat{v}(k)$

3. Pour calculer $S(k)$, on supposera que la modulation de densité produite dans le système par le potentiel extérieur est identique à celle que crée dans un système *sans interactions* la superposition du potentiel externe U et du potentiel "interne" calculé à la question précédente. Montrer que cette hypothèse conduit pour $S(k)$ à l'équation

$$\frac{1}{S(k)} = \frac{1}{S_0(k)} + \beta \rho \hat{v}(k)$$

où $S_0(k)$ est le facteur de structure pour un gaz classique sans interactions et $\beta = (k_B T)^{-1}$. Montrer que $S_0(k) = 1$.

4. Utiliser cette relation pour obtenir une équation d'état approximative du gaz de particules en interactions. Discuter le résultat.

5. On veut appliquer ces résultats au cas du potentiel coulombien, $v(r) = e^2/(4\pi\epsilon_0 r)$. Dans ce cas il est nécessaire de supposer que les particules du gaz, supposées toutes de même charge e , se déplacent dans un fond continu de densité uniforme et constante qui assure l'électroneutralité (modèle du "jellium")

Calculer $S(k)$ en utilisant (1). Montrer que $S(k) \rightarrow 0$ quand $|\vec{k}| \rightarrow 0$. Interpréter.

NB: On rappelle que si $v(r) = e^2/(4\pi\epsilon_0 r)$, $\hat{v}(k) = e^2/(\epsilon_0 k^2)$

Fluctuations de densité dans un système de particules chargées

On veut étudier plus en détail les propriétés de transport du modèle du "jellium" (question I.5.). Ce modèle décrit un fluide de particules chargées classiques, de charge e , de densité ρ_0 , dans un fond continu rigide (densité uniforme et constante) de charge opposée, (densité de charge $n_0 = -e\rho_0$), dont le seul rôle est d'assurer l'électroneutralité du système. La température est T , le volume du système et le nombre de particules seront notés V et N respectivement.

1. On néglige d'abord les interactions entre particules chargées. Soit D leur coefficient de diffusion. Montrer que la conductivité σ du système est donnée par la formule de Nernst-Einstein,

$$\sigma = \frac{e^2 \rho_0 D}{k_B T}$$

2. Pour tenir compte des interactions électrostatiques entre particules, on écrit la relation phénoménologique qui donne le courant de particules $\vec{j}(\vec{r})$ en présence d'une force extérieure $\vec{F}(\vec{r})$ et d'un gradient de densité sous la forme

$$\vec{j}(\vec{r}) = \frac{D}{k_B T} \left(\rho \vec{F}(\vec{r}) + \rho e \vec{E}_{int}(\vec{r}) - k_B T \vec{\nabla} \rho(\vec{r}) \right)$$

où $\rho(\vec{r})$ est la densité de particules au point $\vec{r}$, $\vec{E}_{int}(\vec{r})$ est le champ électrique créé par les particules chargées et le fond continu au point $\vec{r}$. Ce champ électrique vérifie l'équation de Poisson, $\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \rho_q(\vec{r})/\epsilon_0$, où $\rho_q(\vec{r})$ est la densité de charge au point $\vec{r}$.

Ecrire l'équation implicite qui donne la densité de particules à l'équilibre $\rho(\vec{r})$, en présence d'une force extérieure $\vec{F}(\vec{r}) = -\vec{\nabla} U(\vec{r})$.

3. Dans le cas de potentiels extérieurs $U(\vec{r})$ faibles, on peut linéariser cette équation. Montrer que la composante de Fourier $\rho(\vec{k})$ de la densité est alors proportionnelle à la composante de Fourier $U(\vec{k})$ du potentiel. Calculer le coefficient de proportionnalité, et en déduire le facteur de structure du fluide de particules chargées. On pourra vérifier qu'on retrouve ainsi le résultat de la question I.5.

On introduira la notation $\kappa^2 = (\rho_0 e^2)/(\epsilon_0 k_B T)$.

4. On veut maintenant étudier la dynamique des fluctuations de densité dans le système. En utilisant l'hypothèse d'Onsager, montrer que la fonction de corrélation d'équilibre $F(k, t) = \frac{1}{N} \langle \rho(\vec{k}, t) \rho(-\vec{k}, 0) \rangle$ a une décroissance exponentielle, avec un temps de relaxation $\tau(k)$ que l'on calculera.

5. Comparer le résultat au résultat pour des particules sans interactions. Pourquoi, dans le cas des particules chargées, $1/\tau(k)$ ne tend-il pas vers 0 quand $k \rightarrow 0$?

6. Généraliser le calcul des questions 2,3,4 au cas plus général de la partie I (particules interagissant par un potentiel qui admet une transformée de Fourier $\hat{v}(k)$). Quelle est la condition sur $\hat{v}(k)$ pour que le taux de relaxation $\tau(k)^{-1}$ tende vers 0 quand $k \rightarrow 0$?

PHYSIQUE STATISTIQUE HORS EQUILIBRE

Version quantique de la théorie de la réponse linéaire

1- Matrice densité

Considérons un système quantique préparé initialement dans un état macroscopique donné $(T, V, \dots)$. Désignons par $|\psi_\lambda\rangle$ les états microscopiques (ou états purs) correspondant à cet état macroscopique, et par p_λ la probabilité d'avoir préparé le système initialement dans l'état $|\psi_\lambda\rangle$.

1) Montrer que la valeur moyenne macroscopique d'une observable A se met sous la forme :

$$\langle A \rangle = \text{tr}\{\rho A\}$$

où $\rho = \sum_\lambda |\psi_\lambda\rangle p_\lambda \langle \psi_\lambda|$ est la matrice densité du système.

2) Montrer que l'évolution temporelle de ρ obéit à l'équation de Liouville quantique :

$$\dot{\rho}(t) = -i\mathcal{L}\rho$$

où $\mathcal{L} = \frac{1}{\hbar}[\mathcal{H}, \]$, et $\mathcal{H}$ est l'hamiltonien du système.

2- Réponse linéaire

Nous allons maintenant étudier la réponse du système à un champ extérieur $\mathcal{F}(\vec{r}, t)$ de faible amplitude. L'hamiltonien du système s'écrit :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_o + \mathcal{H}'(t)$$

où $\mathcal{H}_o$ est la partie non perturbée, indépendante du temps. Si $A(\vec{r})$ désigne l'observable couplée au champ $\mathcal{F}(\vec{r}, t)$ (par exemple l'opérateur moment magnétique $\vec{M}$ couplé au champ magnétique $\vec{h}$)

$$\mathcal{H}'(t) = - \int_V A(\vec{r}') \mathcal{F}(\vec{r}', t) d\vec{r}'$$

NB $\mathcal{F}(\vec{r}, t)$ est un vecteur de l'espace réel, il n'agit pas dans l'espace des états $|\psi_\lambda\rangle$ du système.

1) Réponse de la matrice densité :

On pose $\rho = \rho_o + \Delta\rho(t)$, où ρ_o est la solution non perturbée. Dans l'ensemble canonique :

$$\rho_o = \frac{e^{-\beta\mathcal{H}_o}}{\text{tr}\{e^{-\beta\mathcal{H}_o}\}}$$

où $\beta = 1/k_B T$. On suppose qu'initialement ($t = -\infty$) le champ $\mathcal{F}(\vec{r}, t)$ est nul.

- écrire l'équation d'évolution de $\Delta\rho(t)$, au premier ordre en perturbation.

- Montrer que :

$$\Delta\rho(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t e^{-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}_o(t-s)} [\mathcal{H}'(s), \rho_o] e^{\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}_o(t-s)} ds$$

indication : chercher la solution sous la forme $\Delta\rho(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}_o t} C(t) e^{\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}_o t}$

2) réponse d'une observable $B(\vec{r})$:

soit $\Delta \langle B(\vec{r}, t) \rangle = \text{tr}\{\rho B(\vec{r})\} - \text{tr}\{\rho_o B(\vec{r})\}$. Montrer que :

$$\Delta \langle B(\vec{r}, t) \rangle = \int_{-\infty}^t ds \int_V d\vec{r}' \phi_{BA}(t-s, \vec{r}, \vec{r}') \mathcal{F}(\vec{r}', s)$$

où :

$$\phi_{BA}(t-s, \vec{r}, \vec{r}') = \frac{i}{\hbar} \text{tr} \{ e^{-\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}_o(t-s)} [A(\vec{r}'), \rho_o] e^{\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}_o(t-s)} B(\vec{r}) \}$$

En introduisant les opérateurs de Heisenberg $A(\vec{r}, t)$ et $B(\vec{r}, t)$:

$$A(\vec{r}, t) = e^{\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}_o t} A(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}_o t}$$

montrer que l'on peut mettre ϕ_{BA} sous la forme :

$$\phi_{BA}(t-s, \vec{r}, \vec{r}') = \frac{i}{\hbar} < [B(\vec{r}, t), A(\vec{r}', s)] >_o$$

où $< \hat{O} >_o = \text{tr} \{ \rho_o \hat{O} \}$ est la moyenne calculée à l'équilibre de l'opérateur $\hat{O}$.

3) Fonction de Kubo :

Dans le cas d'un système classique :

$$\phi_{BA}(t, \vec{r}, \vec{r}') = -\beta \frac{\partial}{\partial t} C_{BA}(t, \vec{r}, \vec{r}')$$

où

$$C_{BA}(t, \vec{r}, \vec{r}') = < B(\vec{r}, t) A(\vec{r}', 0) >_o$$

Nous allons chercher l'expression de la fonction $C_{BA}(t, \vec{r}, \vec{r}')$ que l'on doit substituer à $C_{BA}(t, \vec{r}, \vec{r}')$ dans le cas quantique.

a- Montrer que ϕ_{BA} peut encore s'écrire :

$$\phi_{BA}(t, \vec{r}, \vec{r}') = \frac{i}{\hbar} \text{tr} \{ [\rho_o, B(\vec{r}, t)] A(\vec{r}', 0) \}$$

b- montrer que pour tout opérateur $\hat{O}$:

$$e^{\beta \mathcal{H}_o} [e^{-\beta \mathcal{H}_o}, \hat{O}] = - \int_0^\beta d\beta' e^{\beta' \mathcal{H}_o} [\mathcal{H}_o, \hat{O}] e^{-\beta' \mathcal{H}_o}$$

c- en déduire que :

$$[\rho_o, B(\vec{r}, t)] = -\rho_o \int_0^\beta d\beta' e^{\beta' \mathcal{H}_o} [\mathcal{H}_o, B(\vec{r}, t)] e^{-\beta' \mathcal{H}_o}$$

d- Montrer alors que :

$$\phi_{BA}(t, \vec{r}, \vec{r}') = -\beta \frac{\partial}{\partial t} C_{BA}(t, \vec{r}, \vec{r}')$$

où

$$C_{BA}(t, \vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{\beta \hbar} \int_0^{\beta \hbar} ds < B(\vec{r}, t) A(\vec{r}', is) >_o$$

4) Fluctuation-dissipation

a- Montrer que :

$$\phi_{BA}(t, \vec{r}, \vec{r}') = \frac{i}{\hbar} \left\{ C_{BA}(t, \vec{r}, \vec{r}') - C_{AB}(-t, \vec{r}', \vec{r}) \right\}$$

où :

$$C_{BA}(t, \vec{r}, \vec{r}') = < B(\vec{r}, t) A(\vec{r}', 0) >_o$$

b- Montrer que $C_{AB}(-t, \vec{r}', \vec{r}) = C_{BA}(t - i\hbar\beta, \vec{r}, \vec{r}')$

c- En déduire que dans l'espace de Fourier :

$$\phi_{BA}(\omega) = \frac{i}{\hbar} (1 - e^{-\hbar\beta\omega}) C_{BA}(\omega)$$

où $\phi_{BA}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} \phi_{BA}(t) dt$.

d- Dans le cas où B est l'observable A , on définit la fonction réponse par :

$$\chi''_{AA}(t-t', \vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{2\hbar} [A(\vec{r}, t), A(\vec{r}', t')]_{\text{com}}$$

montrer qu'alors :

$$\chi''_{AA}(\omega) = \frac{1}{2\hbar} (1 - e^{-\hbar\beta\omega}) C_{AA}(\omega)$$

PHYSIQUE STATISTIQUE DES PHENOMENES IRREVERSIBLES

8 Novembre 2004, 9h-12h

Diffusion sur la sphère unité

On se propose d'étudier la rotation aléatoire d'une molécule linéaire. A cause des chocs entre la molécule avec les particules du solvant (supposées beaucoup plus petites), l'orientation de la molécule effectuée au cours du temps une marche aléatoire dans l'espace des angles. Suivant l'approche de Debye, nous supposons que le vecteur directeur orientant la molécule diffuse sur la sphère unité.

On note $\rho(\mathbf{n}, t)$ la densité de points caractérisés par la direction $\mathbf{n}$ (vecteur de norme unité) au temps t .

1. Ecrire l'équation vérifiée par ρ . On introduira le coefficient de diffusion rotationnel D_r , dont on précisera la dimension.

On donne en coordonnées sphériques :

$$\nabla^2 = \left(\frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial r} r \right)^2 + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right)$$

2. Montrer que cette équation est équivalente à l'équation de Schrödinger pour un rotateur rigide, avec un temps imaginaire.
3. En déduire la solution de l'équation précédente pour la condition initiale $\rho(\mathbf{n}, t = 0) = \delta(\mathbf{n} - \mathbf{n}_0)$.

On rappelle que l'opérateur $\hat{L}^2$ (avec $\hat{L}$ l'opérateur de moment cinétique) correspond à la partie angulaire de l'opérateur Laplacien en coordonnées sphériques. Une base de fonctions propres sont les harmoniques sphériques $Y_{lm}(\mathbf{n})$, avec pour valeur propres $l(l+1)$. On pourra également utiliser la relation de fermeture

$$\delta(\mathbf{n} - \mathbf{n}_0) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{m=+l} Y_{lm}(\mathbf{n}) Y_{lm}^*(\mathbf{n}_0)$$

4. Quelle est l'interprétation de la solution associée à cette condition initiale ? Que vaut la densité à la limite du temps infini ?

Diffusion en présence d'un potentiel extérieur

On suppose maintenant que la molécule est soumise à un couple extérieur $\mathbf{C}_{ex}(\mathbf{n})$, dérivant d'un potentiel $V(\mathbf{n})$.

$$\mathbf{C}_{ex}(\mathbf{n}) = - \frac{\partial V(\mathbf{n})}{\partial \mathbf{n}}$$

où $\frac{\partial}{\partial \mathbf{n}}$ désigne un gradient par rapport aux coordonnées angulaires, c'est à dire sur la sphère unité.

1. On introduit la mobilité angulaire μ , reliant de façon phénoménologique la vitesse de rotation angulaire moyenne ω au couple extérieur $\mathbf{C}_{ex}$ imposé par $\omega = \mu \mathbf{C}_{ex}$ indiquer comment est modifiée l'équation de diffusion précédente. On explicitera les contributions de dérive et de diffusion au courant.
2. Quelle est la solution d'équilibre pour la densité en présence du potentiel extérieur? En déduire la relation liant la mobilité angulaire μ , le coefficient de diffusion rotationnelle D_r et la température.
3. En supposant que la molécule est un objet de taille typique R suspendu dans un fluide de viscosité η , faire une analyse dimensionnelle permettant d'estimer le temps de rotation typique. Application numérique: $\eta = 0.01 \text{ Pa.s}$, $R = 5 \text{ nm}$, $T = 300 \text{ K}$.

Cas simplifié: diffusion sur le cercle unité réponse à un champ

Dans la suite, on supposera pour simplifier que la molécule est astreinte à se déplacer dans un plan. L'extrémité du vecteur qui la représente diffuse donc sur le cercle unité, et peut être repérée par son angle ϕ avec l'axe Ox .

On suppose de plus que la molécule porte un dipôle électrique p et est soumise à un champ électrique extérieur E parallèle au plan de rotation de la molécule. L'énergie électrostatique correspondante est :

$$V = -pE \cos \phi$$

$$C_{ex}(\phi, t) = -\frac{\partial V}{\partial \phi}$$

Dans un premier temps, le champ E appliqué est constant (égal à E_o) pour $t < 0$, et nul pour $t > 0$.

1. Réécrire dans ce cas bidimensionnel l'équation simplifiée vérifiée par la densité $\rho(\phi, t)$, où ϕ caractérise l'orientation de la molécule dans le plan, d'abord en l'absence de champ, puis en présence du champ électrique. On notera toujours μ la mobilité angulaire.
2. On se propose de calculer la relaxation diélectrique dans ces conditions en supposant que jusqu'à $t = 0$, la molécule est à l'équilibre thermodynamique dans le champ extérieur, c.à.d. que la fonction de distribution $\rho(\phi, t)$ est stationnaire pour $t < 0$, et donnée par le facteur de Boltzmann :

$$\rho(\phi) = A \exp \left\{ -\frac{V(\phi)}{k_B T} \right\}$$

Calculer alors la valeur moyenne de la projection p_z du moment dipolaire suivant E_o pour $t < 0$. On se placera dans la limite où le champ est suffisamment faible, de sorte que l'on peut ne garder que les termes linéaires en E_o .

3. Pour $t > 0$ (où E et donc C_{ex} sont nuls), montrer que la solution de l'équation d'évolution pour $\rho(\phi, t)$ qui vérifie la condition initiale se met sous la forme :

$$\rho(\phi, t) = A \left[1 + \frac{pE_o}{k_B T} g(t) \cos \phi \right]$$

4. Déterminer la fonction de relaxation $g(t)$ et en déduire la valeur moyenne de p_z en fonction du temps $t > 0$.
5. Reprendre cette étude dans le cas d'un champ extérieur périodique :

$$E(t) = E_o e^{-i\omega t}, \quad -\infty < t < +\infty$$

On se placera en régime sinusoïdal forcé et on négligera donc les contributions transitoires à $g(t)$.

6. Calculer le moment dipolaire moyen $\langle p_z \rangle$ en fonction du temps et montrer que ce moment induit est déphasé par rapport au champ appliqué. Quelle est l'origine physique de ce déphasage ?

PHYSIQUE STATISTIQUE DES PHENOMENES IRREVERSIBLES

Deuxième session, 3 Janvier 2005, 10h-12h

Oscillateur harmonique brownien

Une particule brownienne est soumise à un potentiel $V(X) = \frac{1}{2}m\omega_0^2 X^2$. On se place pour simplifier en une dimension d'espace. on suppose en outre qu'on est dans une limite de forte friction, de sorte que l'équation de Langevin à laquelle obéit la position de la particule est de la forme

$$\zeta \dot{X}(t) = -\omega_0^2 X + R(t)$$

où $R(t)$ est un bruit blanc caractérisé par les corrélations $\langle R(t)R(t') \rangle = R_0 \delta(t - t')$

1. Intégrer l'équation différentielle ci dessus entre 0 et t . Calculer la limite aux temps longs de $\langle X(t) \rangle$ et $\langle X(t)^2 \rangle$ (on précisera le sens que l'on donne aux crochets de moyenne). En supposant le système à l'équilibre thermique à la température T , en déduire une relation liant ζ et R_0 . Dans la suite on supposera cette relation vérifiée.
2. Calculer la fonction de corrélation $C(t) = \langle X(t)X(0) \rangle$ dans un système à l'équilibre.
3. On s'intéresse à la distribution de probabilité $\psi(X, t)$ de la position de la particule brownienne. Ecrire en la justifiant l'équation aux dérivées partielles qui régit l'évolution de ψ . On pourra se rattacher à une équation similaire vue en cours, sans faire de démonstration détaillée.
4. Montrer que l'équation obtenue ci dessus peut se ramener à une équation de Schrödinger pour une nouvelle fonction $\phi(X, t) = f(X)\psi(X, t)$. Préciser la fonction $f(X)$. Utiliser ce résultat pour discuter l'évolution de ψ à partir d'une distribution initiale quelconque.
5. La particule porte maintenant une charge q , et est soumise à un champ électrique oscillant $E(t) = E_0 \exp(i\omega t)$. Définir les fonctions de réponse $\chi'(\omega)$ et $\chi''(\omega)$ qui caractérisent la réponse linéaire de $X(t)$ au champ électrique. Calculer ces fonctions à partir de l'équation de Langevin.
6. Quel est le lien entre la fonction de corrélation $C(t)$ et les fonctions de réponse ?
7. Discuter et interpréter physiquement la dépendance en fréquence de $\chi'(\omega)$ et $\chi''(\omega)$.
8. Calculer la puissance fournie à la particule par le champ électrique oscillant. Que devient l'énergie correspondante ?

Production d'entropie

On considère un système solide indéformable, dans lequel les transferts thermiques sont décrits par la loi de Fourier. Calculer la production d'entropie par unité de volume et de temps lorsque la température du système n'est pas uniforme.

PHYSIQUE STATISTIQUE DES PHENOMENES IRREVERSIBLES

Première Session, Janvier 2006, durée 3h

1 Fonction de réponse d'une particule brownienne

Réf: "Equilibrium statistics of a slave estimator in Langevin processes", D.S. Dean, I.T. Drummond, R.R. Horgan et S.N. Majumdar, *Physical Review E* **71**, 031103 (2005)

On considère une particule brownienne dans un régime suramorti, dont la position X vérifie l'équation

$$\zeta \dot{X} = -\frac{\partial \phi(X)}{\partial X} + \eta(t) \quad (15)$$

où $\phi(X)$ est un potentiel extérieur, $\eta(t)$ une force aléatoire vérifiant la relation $\langle \eta(t)\eta(t') \rangle = 2k_B T \zeta \delta(t-t')$.

1. Rappeler l'équation aux dérivées partielles vérifiée par la fonction de distribution de la position à l'instant t , notée $P(X, t)$. Quelle est la distribution $P_0(X)$ réalisée à l'équilibre thermodynamique? Quelles sont les conditions pour que cet équilibre existe? On supposera ces conditions remplies par la suite.
2. On applique maintenant une perturbation (champ extérieur) correspondant à une énergie de la forme $-hX$. Ecrire l'équation du mouvement en présence de cette perturbation.
3. On définit la fonction de réponse par

$$u = \left. \frac{\partial X}{\partial h} \right|_{h=0} \quad (16)$$

Quelle est l'équation différentielle vérifiée par u ? Justifier l'appellation pour u de "variable esclave".

4. On définit maintenant la densité de probabilité conjointe $Q(X, u, t)$ pour les deux variables X et u . En utilisant les résultats généraux du cours pour un ensemble de variables aléatoires obéissant à des équations de Langevin, écrire l'équation aux dérivées partielles vérifiée par $Q(X, u, t)$. Montrer que cette équation se met sous la forme

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = L_X Q + \frac{\partial}{\partial u} ([\phi''(X)u - 1]Q) \quad (17)$$

où L_X est un opérateur différentiel ne faisant intervenir que la variable X , et que l'on précisera.

5. On écrit la distribution de probabilité à l'équilibre sous la forme

$$Q_0(X, u) = P_0(X)F(X, u) \quad (18)$$

et on pose $F_n(X) = \int du u^n F(X, u)$.

Montrer que

$$\frac{\partial}{\partial X} \left(k_B T \frac{\partial F_1}{\partial X} - \phi'(X) F_1(X) + X \right) = 0 \quad (19)$$

On utilisera la forme particulière de $P_0(X)$. Un résultat intermédiaire consiste à montrer que $P_0 - \phi''(X)P_0F_1 + \frac{\partial}{\partial X}(k_B T P_0 \frac{\partial F_1}{\partial X}) = 0$.

6. Intégrer une première fois l'équation précédente. Montrer que la constante d'intégration est $\langle X \rangle$. En multipliant par $(X - \langle X \rangle)P_0(X)$ et en intégrant, montrer que

$$-k_B T \langle u \rangle = \langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle \quad (20)$$

2 Fluctuations dans un circuit électrique

On considère un circuit électrique fermé, formé d'une résistance R , d'une inductance L et d'une capacité C en série. Le circuit se trouve à la température T . Lorsqu'une intensité I circule dans la résistance R , la tension aux bornes de la résistance est la somme de deux termes: le terme "ohmique" habituel $-RI$, et un terme $V(t)$ qui décrit une tension fluctuant rapidement, que l'on peut associer au mouvement thermique désordonné des électrons de conduction. L'équation électrique du circuit est donc de la forme:

$$L \frac{dI}{dt} + RI + \frac{1}{C} \int_{-\infty}^t I(s) ds = V(t) \quad (1)$$

1. Soit $V(\omega)$ la composante de Fourier à la pulsation ω de la tension fluctuante $V(t)$. Etablir la relation entre $V(\omega)$ et la composante de Fourier $I(\omega)$ de l'intensité fluctuante correspondante. On introduira l'impédance complexe $Z(\omega) = -iL\omega + R - 1/iC\omega$ du circuit.
2. Calculer le carré moyen $\langle I^2 \rangle$ de l'intensité fluctuante dans le circuit. On rappelle que le changement d'énergie $\Delta E(I)$ associé à une fluctuation I de l'intensité est $\Delta E(I) = LI^2/2$
3. Dédire des questions 1 et 2 une relation intégrale entre la densité spectrale $S(\omega)$ de la tension fluctuante $V(t)$, $Z(\omega)$, L et T .
4. Soit ω_0 la fréquence de résonance du circuit. On se place dans la limite $L \rightarrow \infty$, $C \rightarrow 0$, ω_0 fixé, de sorte que le circuit est accordé de manière très précise sur ω_0 . Montrer alors que la relation précédente se ramène à

$$S(\omega_0) = \frac{1}{\pi} k_B T R$$

5. Discuter les caractéristiques statistiques du signal de tension aux bornes de la résistance (Bruit de Nyquist Johnson). Le résultat de la question précédente peut-il être physiquement correct pour toutes les valeurs de ω_0 ? Quelle limite supérieure faut-il envisager pour la validité de ce résultat? Faire un schéma représentant qualitativement l'allure réelle de la fonction $S(\omega)$.

NONEQUILIBRIUM STATISTICAL PHYSICS

Première Session, Janvier 2006, durée 3h

Rheology of brownian elastic dumbbells

An elastic dumbbell is made of two identical Brownian particles connected by a Hookean spring. We consider a dilute solution of such dumbbells in a solvent, as a crude model for a polymer solution.

The equation of motion for the particle 1 of a dumbbell is of the Langevin type

$$M \frac{d\mathbf{V}_1}{dt} = -\zeta \mathbf{V}_1 - K(\mathbf{X}_1 - \mathbf{X}_2) + \mathbf{R}_1(t)$$

and similarly for particle 2

$$M \frac{d\mathbf{V}_2}{dt} = -\zeta \mathbf{V}_2 - K(\mathbf{X}_2 - \mathbf{X}_1) + \mathbf{R}_2(t)$$

Here $\mathbf{X}_i$ is the position of particle i , $\mathbf{V}_i$ its velocity (bold letters correspond to vectors). K is the spring constant of the Hookean spring, and $\mathbf{R}_i$ is the random force.

1. Describe the properties of the random forces $\mathbf{R}_i(t)$, within the Langevin model. How is the random force connected to the friction ζ in an equilibrium system ?
2. Show that the equations of motion can be transformed into an equation of motion for the center of mass coordinate, $\mathbf{C} = (\mathbf{X}_1 + \mathbf{X}_2)/2$, and the relative coordinate $\mathbf{U} = \mathbf{X}_2 - \mathbf{X}_1$
3. Write these equations in the Langevin form, by defining appropriate frictions, masses and random forces. Show that by using the proper mass and friction, the fluctuation dissipation relation is obeyed by these frictions and random forces.
4. Write the Fokker-Planck equation for the distribution functions of $d\mathbf{C}/dt = \mathbf{W}$ and $\mathbf{C}$, $\psi(\mathbf{W}, \mathbf{C}, t)$
5. Write the Fokker-Planck equation for the distribution functions of $d\mathbf{U}/dt = \mathbf{V}$ and $\mathbf{U}$, $\phi(\mathbf{U}, \mathbf{V}, t)$
6. What is the equilibrium solution for $\phi(\mathbf{U}, \mathbf{V})$?
7. From now on consider the **strong friction** limit, so that the acceleration terms can be ignored in the Langevin equations. Write the equations of motion for $\mathbf{U}$ and $\mathbf{C}$ in the standard Langevin form, $dX/dt = -F(X) + R(t)$. Give the values of the functions $F(X)$ and $R(t)$ in each case.
8. Show that the distribution function of the internal dumbbell coordinate $\mathbf{U}$, $\psi(\mathbf{U}, t)$, obeys the following partial differential equation (where $\zeta' = \zeta/2$)

$$\zeta' \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial U_\alpha} (K U_\alpha \psi) + k_B T \frac{\partial^2 \psi}{\partial U_\alpha \partial U_\alpha}$$

Greek indexes correspond to the components of the vector $\mathbf{U}$. Summation over repeated indexes is implicitly assumed.

9. The dumbbell is now in a position dependent velocity field $\mathbf{W}(\mathbf{X})$. This velocity field is assumed to be homogeneous, i.e. of the form $\mathbf{W} = [\kappa]\mathbf{X}$ where $[\kappa]$ is a fixed tensor.

$$W_\alpha(X) = \kappa_{\alpha\beta}X_\beta$$

The friction force on a particle is now $-\zeta(d\mathbf{X}/dt - \mathbf{W}(\mathbf{X}))$. Show that the evolution equation for $\psi(\mathbf{U}, t)$ is now

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial U_\alpha} \left(\left(\frac{K}{\zeta'} U_\alpha - \kappa_{\alpha\beta} U_\beta \right) \psi \right) + \frac{k_B T}{\zeta'} \frac{\partial^2 \psi}{\partial U_\alpha \partial U_\alpha}$$

10. It can be shown that the contribution to the stress tensor arising from the Hookean dumbbells in solution is

$$\sigma_{\alpha\beta} = nK \langle U_\alpha U_\beta \rangle$$

where n is the number density of dumbbells, and the average is taken with the statistical weight $\psi(U, t)$. Check that $\sigma_{\alpha\beta}$ has the correct dimensions for a stress tensor. Show that the evolution equation for ψ can be transformed into an equation for the components of the stress tensor, of the form

$$\frac{d\sigma_{\alpha\beta}}{dt} - \sigma_{\alpha\gamma}\kappa_{\beta\gamma} - \kappa_{\alpha\gamma}\sigma_{\gamma\beta} = \frac{2k_B T}{\zeta'} \delta_{\alpha\beta} - \frac{2K}{\zeta'} \sigma_{\alpha\beta}$$

(note: the order of indexes in the above equation is important. Recall that $[\kappa]$ is not, in general, a symmetric tensor).

11. Consider the case of a simple steady (time independent) shear flow, $\kappa_{xz} = \dot{\gamma}$ and all other components of κ are equal to zero. Compute the value of σ_{xz} and the viscosity of the system.
12. Compute the difference $\sigma_{xx} - \sigma_{zz}$ (first normal stress difference) as a function of $\dot{\gamma}$. What is the physical implication of this normal stress difference, in terms of the forces exerted by a moving fluid?

NONEQUILIBRIUM STATISTICAL PHYSICS

Première Session, 9 Novembre 2007, durée 3h

3 Qualitative questions

Answer qualitatively each question based on your understanding of the lectures. You do not need to carry out any calculation, but give precise qualitative arguments.

1. Is the following statement always true ? If not, give restrictive conditions for its validity.
"In a system out of equilibrium, described by a Langevin type equation, the intensity of the noise is proportional to temperature"
2. Suppose a system has a structure factor $S(k)$ of the form

$$S(k) = \frac{A}{B(T - T_c) + (k - k_0)^2}$$

What kind of phase transition do you expect when T approaches T_c ? What is the correlation length ? What is the consequence for the dynamics of the fluctuations described by $S(k)$, in the vicinity of k_0 ?

3. How many conserved densities are present in a mixture of two fluid components? In addition to the heat diffusion and sound wave modes, which mode do you expect to be present in a dynamic light scattering measurement of $S(k, \omega)$?

4 Langevin equation with memory

The assumption of a random force that has strictly no correlations in time, and that the friction is local in time, are simplifying assumptions that characterize the original Langevin model. More generally, it is possible to consider a Langevin type equation that involves a nonlocal (in time) friction term and a random force that is not delta correlated. For a particle in one dimension, the equation is:

$$M\dot{v} = - \int_{-\infty}^t M\zeta(t-s)v(s)ds + F_{ext}(t) + \theta(t). \quad (21)$$

with

$$\langle \theta(t)\theta(t') \rangle = \Theta_0(t-t'). \quad (22)$$

The function $\zeta(t)$ is called the memory function, and $\Theta_0(t)$ characterizes the power spectrum of the noise $\theta(t)$. $F_{ext}(t)$ is an external force applied to the particle. As in the usual Langevin equation, $\langle \theta(t) \rangle = 0$. $\zeta(t) = 0$ if $t < 0$.

1. For an oscillatory external force $F_0 \exp(i\omega t)$, define the frequency dependent mobility $\lambda(\omega)$. Use the fluctuation-dissipation theorem to show that, for any system at thermal

equilibrium, the frequency dependent mobility $\lambda(\omega)$ is related to the autocorrelation of the velocity $Z(t) = \langle v(t)v(0) \rangle$ through

$$Z(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} Z(t)e^{i\omega t} dt = 2k_B T \text{Re}[\lambda(\omega)]$$

2. Use the Langevin equation 21 without external force to show that $Z(\omega)$ (Fourier transform of $Z(t)$) is related to the Fourier transform $\Theta_0(\omega)$ of $\Theta_0(t)$ by

$$Z(\omega) = \frac{\Theta_0(\omega)}{M^2(\omega^2 + |\zeta(\omega)|^2)}$$

3. Use the Langevin equation with an oscillatory external force to relate the frequency dependent mobility $\lambda(\omega)$ and $\zeta(\omega)$
4. Combine the results obtained in 1, 2, and 3 to show that $\Theta_0(\omega)$ and the memory function $\zeta(\omega)$ are related by

$$\text{Re}[\zeta(\omega)] = \frac{1}{2Mk_B T} \Theta_0(\omega)$$

What is the corresponding equality in the time (rather than frequency) domain?

5. We now specialize to the case where the memory function $\zeta(t)$ is exponential, $M\zeta(t) = K \exp(-t/\tau)$. Explain why the product $K\tau$ is related to the viscosity of the fluid, and in what sense K can be considered to be related to a high frequency elastic modulus.
6. Show that the Laplace transform of the velocity autocorrelation function is of the form

$$\tilde{Z}(z) = \frac{k_B T}{M(z + \tilde{\zeta}(z))}$$

Hint: you will need to use the results of question 1, and the equalities $\tilde{Z}(z) = \frac{1}{2} \text{Re}(Z(\omega = iz))$ (use the fact that $Z(t) = Z(-t)$) and $\tilde{\zeta}(z) = \zeta(\omega = iz)$.

7. Show that the velocity autocorrelation function can be written as

$$Z(t) = A_1 \exp(z_1 t) + A_2 \exp(z_2 t)$$

Express z_1 and z_2 as a function of the parameters K , τ and give an interpretation of this dependence.

Express A_1 and A_2 as a function of z_1 , z_2 and $k_B T/M$ (use the initial values of Z and $\dot{Z}$).

8. Show that the noise $\theta(t)$ can be obtained as the solution of a simple Langevin equation of the form

$$\dot{\theta}(t) = -K_1 \theta(t) + R_1(t)$$

Give the value of K_1 and the statistical properties of R_1 .

9. By introducing a new variable $u(t) = -M \int_{-\infty}^t \zeta(t-s) \mathbf{v}(s) ds + \theta(t)$, show that equation 21 can be rewritten in the form of two coupled Langevin equations without memory

$$\dot{v} = u(t)/M$$

$$\dot{u} = -F(u, v) + R_1(t)$$

Specify the function $F(u, v)$.

10. Write the Fokker-Planck equation for the distribution associated with the two coupled Langevin equations above.