Jean Bellissard
Renaud Mathevet
Mohamed Belkacem

Université Paul Sabatier,
UM2
Maîtrise de Physique

Phénomènes irréversibles

Sixième partie : Équations cinétiques

Exercice 6.1 : Équation maîtresse et mouvement Brownien, modèle d'Einstein (*d'après un exercice de Pierre Labastie, UM2, 1997*)

On fera un modèle à une dimension de sorte que la position du grain de pollen sera repérée par $x(t)$. On supposera que $\mathbf{x}(t)$ est un processus Markovien décrit par une équation maîtresse dont on notera $w(x,x')$ la probabilité de transition par unité de temps. On supposera que la probabilité de transition est une fonction étroite de la distance $x - x'$: $w(x,x') = w(x-x')$. On notera enfin $p(x,t)$ la densité de probabilité de présence du grain de pollen à la position x à l'instant t.

a) Écrire l'équation maîtresse du problème et discutez les deux termes qui apparaissent sous le signe intégral.

Plutôt que faire un développement de la probabilité de transition par unité de temps comme cela a été vu en cours pour conduire à l'équation de Fokker-Planck, on se propose de développer la densité de probabilité de présence du grain autour de $x' = x$.

b) Justifier ce développement et le réaliser jusqu'à l'ordre 2.

c) En étudiant la parité de la probabilité de transition par unité de temps, montrer qu'alors la densité de probabilité de présence obéit à une équation de diffusion dont on exprimera le coefficient de diffusion D au moyen d'une équation intégrale sur la probabilité de transition par unité de temps.

On plonge désormais le système dans un champ de force constant F. (cf. Ex. 6.2 c-(i))

d) Quelles en est la conséquence sur la parité de la probabilité de transition par unité de temps ?

e) En remarquant que $\langle \dot{x} \rangle = \dot{\overline{\langle x \rangle}}$, exprimer la vitesse moyenne du grain de pollen au moyen d'une intégrale faisant intervenir la dérivée temporelle de la densité de probabilité de présence de la particule.

f) À l'aide du changement de variables $x \to x'$ dans l'équation maîtresse, montrer que la vitesse moyenne du grain est une constante que l'on exprimera par une relation intégrale portant, là encore, sur la probabilité de transition par unité de temps. Exprimer alors la mobilité μ du grain.

g) Quelle est alors l'équation aux dérivées partielles à laquelle obéit la densité de probabilité de présence ? On l'exprimera en fonction de la mobilité, de la force et du coefficient de diffusion qu'on supposera inchangé.

h) Quelle est l'énergie potentielle associée au champ de force du problème ? En conséquence, d'après la thermodynamique ou la physique statistique de l'équilibre, comment s'exprime la probabilité $p_{stat.}(x)$ d'observer la particule à la position x ? Montrer alors que, pour qu'elle soit solution stationnaire de l'équation précédente, cela implique une certaine relation entre mobilité, coefficient de diffusion et température. Cette relation s'appelle *relation d'Einstein.* C'est une autre expression du théorème fluctuation-dissipation car rappellons-le, la mobilité est directement reliée au coefficient de friction.

Exercice 6.2 : diffusion en présence de champs extérieurs, équation de Fokker-Planck (*d'après [4] Ch. 5*)

On considère l'équation de Langevin suivante :

$$\frac{d\xi}{dt} = A(\xi, t) + B(\xi, t)L(t) \tag{1}$$

où $L(t)$ est une force fluctuante caractérisée par une moyenne nulle : $\langle L(t) \rangle = 0$, et une fonction d'autocorrélation : $\langle L(t)L(t') \rangle = \delta(t - t')$.

On montre que l'on peut associer à cette équation, l'équation de Fokker-Planck donnée par :

$$\frac{\partial p(\xi, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial \xi}\left[A(\xi, t)p(\xi, t)\right] + \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial \xi^2}\left[B(\xi, t)^2 p(\xi, t)\right] \tag{2}$$

où $p(\xi, t)$ represente la probabilité conditionnelle de trouver le processus au point ξ à l'instant t s'il se trouvait à ξ_0 à l'instant t_0 :

$$p(\xi, t) = p(\xi, t|\xi_0, t_0)$$

On se propose dans la suite de résoudre l'équation de Fokker-Planck (Éq.(2)) dans le cas stationnaire avec différentes conditions aux bords.

a) Montrer que dans le cas stationnaire, l'équation (2) se réduit à :

$$\frac{dJ(\xi)}{d\xi} = 0 \tag{3}$$

avec $J(\xi)$ une fonction que l'on définira. On appelera par la suite la quantité $J(\xi)$ le courant de probabilité.

b) On suppose que le processus stochastique prend des valeurs dans l'intervalle $[a, b]$ ($\xi \in [a, b]$). Résoudre alors l'équation (3) pour un processus avec des conditions aux bords réfléchissantes. On expliquera pourquoi dans ce cas le courant de probabilité $J(\xi)$ est nul.

c) Applications :

i) Diffusion dans un champ gravitationnel (cf. Ex. 6.1 d-h) :
le mouvement brownien d'une particule se déplaçant dans un champ gravitationnel constant est donné par :

$$\frac{dv}{dt} = -g + \sqrt{D}L(t) \tag{4}$$

Écrire l'équation de Fokker-Planck correspondante et la résoudre dans l'intervalle $[a, b]$ avec des conditions aux bords réfléchissantes. Montrer que la solution n'est pas normalisable si $a = -\infty$, c.à.d. si le mouvement n'est pas borné par le bas.

ii) Processus d'Ornstein-Uhlenbeck :
Ce processus est donné par l'équation de Langevin suivante :

$$\frac{dv}{dt} = -\gamma v + \sqrt{D}L(t) \tag{5}$$

De même, écrire l'équation de Fokker-Planck correspondante et la résoudre dans l'intervalle $[a, b]$ avec des conditions réfléchissantes. Discuter la normalisabilité de la solution en fonction des différentes valeurs de γ.

d) Refaire les questions b) et c) pour des conditions aux bords périodiques pour lesquelles on a :

$$p(a) = p(b) \quad ; \quad J(a) = J(b)$$

On montrera que $p(\xi)$ est donnée par :

$$p(\xi) = p(a) \frac{\frac{B(b)}{\psi(b)} \int_a^\xi \frac{d\xi'}{\psi(\xi')} + \frac{B(a)}{\psi(a)} \int_\xi^b \frac{d\xi'}{\psi(\xi')}}{\frac{B(\xi)}{\psi(\xi)} \int_a^b \frac{d\xi'}{\psi(\xi')}} \tag{6}$$

avec $\psi(\xi) = \exp\left[2 \int_a^\xi d\xi' \frac{A(\xi')}{B(\xi')}\right]$.

Exercice 6.3 : Rappels de théorie cinétique des gaz (*d'après [3] Ch. 3, [2] IV.B*)

a) Rappelez la définition du libre parcours moyen λ d'une particule. Introduire la vitesse moyenne v_m et le temps moyen de collision τ. Soit $P(x)$ la densité de probabilité de collision ; en absence de champ extérieur elle est indépendante de la position. L'exprimer dans ces conditions en fonction de λ.
b) Soit $\Pi(x)$ la probabilité pour qu'une particule ayant subi une collision en O n'ait pas d'autre collision jusqu'en x. Etablir la relation entre $\Pi(x+dx)$ et $\Pi(x)$ et en déduire $\Pi(x)$.
c) Rappelez la définition de la section efficace de collision σ et la relier au libre parcours moyen et à la densité volumique de particules n_v.
d) En physique atomique non relativiste, on dispose de trois grandeurs fondamentales. Le quantum d'action réduit $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, la masse de l'électron m_e et sa charge réduite $\tilde{e}$ [1]. Par charge réduite, on entend que la force de Coulomb entre deux électrons séparés d'une distance r s'écrit $\frac{-\tilde{e}^2}{r^2}$. Donner les dimensions de chacune de ces grandeurs et formez l'échelle naturelle de longueur de la physique atomique a_0, dit 'rayon de Bohr'. Déduisez-en un ordre de grandeur de la section efficace de collision. Amusez-vous à former d'autres échelles par exemple d'énergie (le Hartree), de potentiel électrique (potentiel d'ionisation de l'Hydrogène) etc ... Que se passe-t-il si l'on prend en compte les effets relativistes ?
e) En déduire un ordre de grandeur du libre parcours moyen pour les gaz parfaits dans les conditions normales de tempratures et de pression [1].

Références

[1] CONSTANTES FONDAMENTALES ET RELATIONS UTILES
- Constante de Boltzmann $k_B = 1.38.10^{-23} J.K^{-1}$
- Constante de Planck $h = 6.62.10^{-34} J.s$. Constante de Planck réduite $\hbar = \frac{h}{2\pi}$.
- Charge de l'électron $e = 1.6.10^{-19} C$.
- Charge réduite de l'électron $\tilde{e} = 231.10^{-30} SI$.
- Masse de l'électron $m_e = 9.10^{-31} kg$.
- Loi des gaz parfaits : $P = n_v k_B T$.

[2] B. DIU, C. GUTHMANN, D. LEDERER, B. ROULET, *Physique Statistique*, Hermann, Paris, (1989).

[3] J. Ph. PÉREZ & A. M. ROMULUS, *Thermodynamique, Fondements et Applications*, Masson Ed., Paris, (1993).

[4] C. W. GARDINER, *Handbook of Stochastic Methods*, Springer-Verlag, Berlin, (1990).