Physique Statistique (PHY434)
Maxime Dahan
Année 2016-2017

Petite Classe n^o 1
Mardi 11 Avril 2017

Dynamique, temps de relaxation et diffusion

Pour décrire la dynamique d'un système en physique statistique, on se sert de l'équation maîtresse,

$$\frac{d}{dt}P_i(t) = \sum_{j \neq i} T_{ij}P_j(t) - T_{ji}P_i(t)$$

où i et j dénotent deux microétats, et T_{ij} est le taux de transition de j vers i, c'est à dire la probabilité par unité de temps de passer de l'état j à l'état i. Cette équation est très générale. On traitera ici quelques exemples instructifs de son application.

1 Evolution et potentiels thermodynamiques

On définit l'entropie statistique (dépendante du temps) par

$$S(t) = -k \sum_i P_i(t) \ln P_i(t).$$

1. On suppose que les taux de transition sont symétriques, $T_{ij} = T_{ji}$ (hypothèse dite de *micro-réversibilité*). Montrer que dans ce cas on a :

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{k}{2} \sum_{j,i} T_{ij}(P_j(t) - P_i(t)) \log \left(\frac{P_i(t)}{P_j(t))} \right)$$

2. Quel est le signe de dS/dt ? Quel est la distribution de probabilité à l'équilibre ?
3. On ne fait plus l'hypothèse de *micro-réversibilité*. Quelle est la condition suffisante (dite de "bilan détaillé") sur les T_{ij} pour que la probabilité stationnaire du système soit l'équilibre de Boltzmann, $P_i = Z^{-1} \exp(-\beta E_i)$? Sous quelle condition retrouve-t-on le cas précédent ?
4. A partir des énergies des microétats E_i et l'entropie statistique, définir l'énergie libre dépendante du temps, $F(t)$. Montrer que la relation de bilan détaillé permet d'établir que $dF/dt < 0$. On pourra utiliser les variables $\Psi_i = P_i \exp(\beta E_i)$.

2 Dynamique de spins indépendants

On considère un ensemble de N spins indépendants qui peuvent prendre les valeurs $\sigma_i = \pm 1$, $i = 1 \ldots N$. De plus, on suppose que le champ magnétique extérieur est nul, de sorte que l'énergie soit nulle pour toutes les configurations. On considère la règle d'évolution suivante : on effectue des changements de configurations à un taux $1/\tau$; un changement consiste à choisir un des N spins au hasard et à le retourner. On étudie dans la suite la dynamique de l'aimantation instantanée macroscopique $M(t) = \sum_i^N \sigma_i(t)$.

1. Soit une configuration C' d'aimantation $(M + 2)$. Quel est le taux de transfert, ou probabilité de transition par unité de temps, vers un état d'aimantation M ? Même question pour une configuration C' d'aimantation $(M - 2)$. En déduire l'équation maîtresse pour $P(M, t)$, la probabilité que le système présente une aimantation M à l'instant t.

2. On sait que la valeur de l'aimantation présente des fluctuations de l'ordre de $1/\sqrt{N}$. On introduit la variable $X = M/\sqrt{N}$. Montrer que la distribution de probabilité $P(X,t)$ vérifie l'équation de Fokker-Planck :
$$(N\tau/2)\frac{dP}{dt} = \frac{d^2P}{dX^2} + X\frac{dP}{dX} + P = \frac{d}{dX}\left(\frac{dP}{dX} + XP\right)$$
3. Montrer que la distribution normalisée $P_e(X,t) = \exp(-X^2/2)/\sqrt{2\pi}$ est solution à l'équilibre.
4. Si on applique un champ magnétique B_0 extérieur, quelle sera la forme de P à l'équilibre ? On suppose qu'on coupe le champ B_0 à l'instant $t = 0$ et que le retour à l'équilibre se fait sous la forme : $P(X,t) = C\exp(-(X - X_0(t))^2/2)$. En déduire le temps caractéristique de retour à l'équilibre. Le comparer au temps typique d'exploration de l'espace des phases.
5. Quel est le pourcentage de l'espace des phases tel que $M - \langle M\rangle_e \geq 10\sqrt{N}$? On utilisera le résultat suivant sur la fonction erreur : $\mathrm{erf(x)} > \sqrt{1 - \exp(-\mathrm{x}^2)}$, avec $\mathrm{erf(x)} = (2/\sqrt{2\pi})\int_0^{\mathrm{x}} \exp(-\mathrm{u}^2)\mathrm{du}$.
6. Voyez-vous une analogie entre l'équation de Schroedinger et l'équation de Fokker-Planck ?

3 Marche aléatoire et diffusion

On considère une particule qui peut occuper les positions discrètes $x_l = la$ sur l'axe des réels, avec l entier et a la distance entre sites. A $t = 0$, la particule est située à l'origine. Elle effectue des sauts aléatoires à droite ou à gauche après un temps τ.

1. Quelle est la probabilité de trouver la particule sur un site l donné après n pas ?
2. Que devient cette probabilité dans la limite $n \gg 1$ pour des distances $x \ll na$? L'exprimer en fonction des variables "macroscopiques" x et t.
3. Quelle est la signification de la grandeur a^2/τ ? Quelle est l'équation dont la distribution de probabilité trouvée ci-dessus est la solution ?
4. On suppose maintenant que la particule sent un potentiel $U(x)$ qui varie lentement sur l'échelle de a, et on pose $E_l = U(x_l)$. Les taux de transition sont donnés par
$$T_{l\to l\pm 1} = \frac{1}{\tau}\exp[\frac{\beta}{2}(E_l - E_{l\pm 1})],$$
de sorte que le bilan détaillé soit satisfait. On considère des temps longs pour lesquels la distribution de probabilité varie lentement sur l'échelle de a. Montrer que dans cette limite la distribution de probabilité définie par $Q(x_l,t) = P_l(t)$ obéit à une équation de convection-diffusion, dite de Fokker-Planck,
$$\frac{\tau}{a^2}\frac{\partial}{\partial t}Q(x,t) = -\frac{\partial}{\partial x}[\beta F(x)Q(x,t)] + \frac{\partial^2}{\partial x^2}Q(x,t).$$
Que vaut $F(x)$? Montrer que $Q_0(x) \sim \exp[-\beta U(x)]$ est une solution stationnaire de cette équation. Interpréter.
5. Application : l'équation barométrique. On considère une molécule d'oxygène dans le potentiel gravitationnel $U(z) = mgz$ pour $z > 0$. Estimez la densité à 4807m d'altitude en fonction de celle à $z = 0$, en supposant que la température soit constante et égale à 0° C.
6. L'ordre de grandeur du coefficient de diffusion d'une petite molécule (comme l'eau, le CO_2) dans l'air est $10^{-5}m^2/s$. Comment on peut comprendre cette valeur ? Quel est le temps caractéristique de diffusion d'une molécule à travers une couche d'air de 100 m d'épaisseur ? En déduire l'importance du vent pour notre survie ...

4 Système à trois états

Soit $\mathcal{S}$, un système pouvant se trouver en 3 états distincts A, B et C, qui évolue en transitant d'un état vers un autre selon les règles suivantes. Si, à la date t, $\mathcal{S}$ est dans l'état A alors entre t et $t + dt$, il peut soit évoluer vers B avec probabilité $w_1 dt$, soit rester en A avec probabilité $1 - w_1 dt$. Si $\mathcal{S}$ est en B à la date t, il peut aller en C avec probabilité $w_2 dt$ ou rester en B avec $1 - w_2 dt$. Enfin, si $\mathcal{S}$ est en C, il peut aller en A avec $w_3 dt$ ou rester en C. Ce sont les seules transitions possibles.

1. Appelons $P_t = (P_t(A), P_t(B), P_t(C))$ les probabilités d'être en A, B ou C à l'instant t. Déterminer l'équation maîtresse pour P_t et l'écrire sous forme matricielle

$$\frac{dP_t}{dt} = MP$$

   Quelle est l'expression de la matrice M ? Représenter la dynamique sous forme d'un graphe.

2. Montrer que P_t demeure normalisée : $P_t(A) + P_t(B) + P_t(C) = P_0(A) + P_0(B) + P_0(C) = 1$ pour tout t. Quelle propriété de la matrice de Markov M est sous-jacente à cette conservation ?
3. Déterminer la distribution stationnaire $P_{\text{stat}} = (P_{\text{stat}}(A), P_{\text{stat}}(B), P_{\text{stat}}(C))$. Expliquer pourquoi $P_t \to P_{\text{stat}}$ quand $t \to \infty$.
4. La dynamique de $\mathcal{S}$ dans l'état stationnaire est-elle réversible ?