Remarque: – <u>mouvement brownien:</u> – observations de Brown (1828–1820): i) mvt. imprédictible et sans tangeantes ii) mvt. d'autant plus erratique que la particule est petite, $T\uparrow$, $\eta\downarrow$ iii) mvt. indép. particule iv) mvt. ne cesse jamais

– <u>marche aléatoire 1D sur réseau:</u> – soit $\#g$, $\#d$ les nb. de sauts à gauche, droite, p proba. droite, q proba. gauche, on veut connaître la proba. $p(0,0|n\Delta, k\tau)$ i) $\#g+\#d=k$; $\#d-\#g=n \Rightarrow \#g=1/2(k-n)$; $\#d=1/2(k+n)$, comme $\exists$ plusieurs chemins: $p(n\Delta;k\tau)=\binom{k}{\#d}p^{\#d}\cdot q^{k-\#d}$ $=\dots=\frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{\pi}d\varphi\,(pe^{i\varphi}+qe^{-i\varphi})e^{-in\varphi}$ ii) Soit $p=q=1/2$; $D=\frac{\Delta^2}{2\tau}$ fixé ; $\Delta,\tau\to 0$; $n,k\to\infty$, alors on fait la limite continue en écrivant $\cos\varphi=\exp\ln\cos\varphi$ et avec le D.L. taylor limité (exact) : $f(x)=f(0)+x\cdot f'(0)+\frac{x^2}{2}f''(\theta\cdot x)$, $\theta\in[0,1]$, avec: $\int dy\, e^{-\frac{1}{2}ay^2}e^{-ixy}=\sqrt{\frac{2\pi}{a}}e^{-x^2/a}$
$P(x,t)=\lim_{\tau\to 0}\frac{P(n\Delta,k\tau)}{\Delta}=\frac{1}{\sqrt{4\pi D t}}\cdot\exp\left(-\frac{x^2}{4\cdot D\cdot t}\right)$, solution de l'eqn. de diffusion.

Définition: – <u>équation de diffusion:</u> – en 1D : $\frac{\partial P}{\partial t}-D\cdot\frac{d^2P}{dx^2}=0$; $P(x_0,t_0|x,t)|_{t=t_0}=\delta(x-x_0) \Rightarrow P(x_0,t_0|x,t)=\frac{1}{\sqrt{4\pi D(t-t_0)}}\exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{4\cdot D\cdot t}\right)$; avec non connaissance des C.I. on inclut une distribution des C.I : $P(x,t)=\int dx_0\, W(x_0)\,P(x_0,t_0|x,t)$

– <u>phénomène diffusif:</u> – c'est un phénomène t.q. $\Delta x\sim\sqrt{t}$

– <u>phénomène balistique:</u> – c'est un phénomène t.q. $\Delta x\sim t$

– <u>loi de Fick:</u> – une densité de particules $n(x,t)$ crée un courant de particules: soit N le nb. total de particules, alors: $n(x,t)=N\cdot P(x,t)$ dans l'éq. de diffusion $\Rightarrow \partial_t n-D\cdot\partial^2_{xx}n=0$; en posant $j_D(x,t)=-D\,\partial_x n(x,t)$ on obtient l'éq. de continuité $\partial_t n+\partial_x j_D=0$.

– <u>formule de Einstein:</u> – soit γ la viscosité du fluide, n la densité, alors $D=\frac{k\cdot T}{n\cdot\gamma}$ indép. de g.

Remarque: – <u>formule de Einstein:</u> – on obtient cette formule en sommant les contributions browniennes $j_D=-D\cdot\partial_x n$ et déterministe $m\frac{dv}{dt}=-mg-m\cdot\gamma\cdot v$; $j_g=n\cdot v$, avec l'équilibre (Gibbs, formule barométrique) $\frac{n(x)}{n(x_0)}=e^{-\beta V(x-x_0)}=e^{-\beta mg(x-x_0)}$; $\frac{dv}{dt}=0 \overset{\text{Newton}}{\Longrightarrow} j_g=-\frac{g}{\gamma}\cdot n$
$j_D=-D\cdot\partial_x n=D\cdot\frac{mg}{kT}\cdot n$; $j=j_g+j_D=0 \Rightarrow D=\frac{kT}{n\gamma}$. $\langle x^2\rangle=2\cdot D\cdot t$

– <u>équation de Diffusion:</u> – autre dérivation: soit $n\cdot\Delta=x$; $k\cdot\tau=t$; $(k+1)\cdot\tau=t+\tau$, alors : $P(n\Delta;(k+1)\tau)=p\cdot P((n-1)\Delta,k\tau)+q\cdot P((n+1)\Delta,k\tau)$, soit $p=q=1/2$, alors: $\frac{1}{\tau}\cdot\left(P(n\Delta;(k+1)\tau)-P(n\Delta;k\tau)\right)=\frac{1}{2\Delta^2}\left(P((n+1)\Delta;k\tau)-2\cdot P(n\Delta;k\tau)+P((n-1)\Delta;k\tau)\right)\cdot D \xrightarrow{\tau\to 0} \partial_t P=D\cdot\partial^2_{xx}P$

– <u>mvt. Brownien au sens de Langevin:</u> – les équations d'évolution sont valables pour la moyenne de la vitesse. Soit $f(t)$ une force agissant sur la particule due aux collisions aléatoires microscopiques, alors: $m\frac{dv}{dt}=-\gamma\cdot v(t)\cdot m+f(t)$; $\langle f(t)\rangle=0$; $\langle f(t_1)\cdot f(t_2)\rangle=c\cdot\delta(t_1-t_2)$
$C=2mk_B\cdot T\cdot\gamma$; $\langle v(t_1)\cdot v(t_2)\rangle=v_0^2\cdot e^{-\gamma(t_1+t_2)}+\frac{c}{2m^2\gamma}\left(e^{-\gamma|t_1-t_2|}-e^{-\gamma(t_1+t_2)}\right)$. On trouve ces résultats comme suit:

i) $\langle f(t)\rangle=\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}f_i(t)=0$

ii) $m\frac{dv}{dt}=-\gamma\cdot m\cdot v(t)+f(t) \Longrightarrow v(t)=v_0\cdot e^{-\gamma t}+\int_0^t ds\, e^{-\gamma(t-s)}\frac{f(s)}{m}$

iii) $\langle v(t_1)\cdot v(t_2)\rangle=\dots\langle f(s_1)\cdot f(s_2)\rangle\dots$; $\langle f(s)\rangle=0$.

iv) $\nexists$ corrélation entre t_1 et t_2: $\langle f(s_1)\cdot f(s_2)\rangle=C\cdot\delta(s_1-s_2) \Longrightarrow \langle v(t_1)\cdot v(t_2)\rangle=\dots$

v) thermalisation: $\lim_{t\to\infty}\frac{1}{2}m\langle v(t)^2\rangle=\frac{1}{2}k_B\cdot T \overset{\text{iv)}}{=} \frac{c}{4\gamma m} \Longrightarrow C=2\cdot m\cdot k_B\cdot T\cdot\gamma$

vi) $\langle x^2(t)\rangle=\int_0^t dt_1\int_0^t dt_2\,\langle v(t_1)\cdot v(t_2)\rangle=\frac{2}{\beta m\gamma}t+\frac{1}{\beta m\gamma^2}\left(4\cdot e^{-\gamma t}-e^{-2\gamma t}-3\right)+v_0^2\left(\frac{e^{-\gamma t}-1}{\gamma}\right)^2$

vii) $\lim_{t\to\infty}\langle x^2(t)\rangle=2\cdot D\cdot t$, $D=\frac{k\cdot T}{m\gamma}$ (Einstein) ; $\lim_{t\to 0}\langle x^2(t)\rangle=(v_0\cdot t)^2\sim t^2$: balistique

Définition: – <u>phénomène stochastique:</u> – tout processus dont l'évolution temporelle peut être analysée en terme probabiliste

– <u>processus stochastique:</u> – soit $I_j=[x_j+dx_j;x_j]$; $W(x_1,t_1,\dots,x_k t_k)\,dx_1\dots dx_k$ = proba de trouver $x(t_1)\in I_1,\dots,x(t_k)\in I_k$ (# réalisations qui passent par $I_1\dots I_k$ / # réalisations total), alors le processus est défini par la donnée des distributions de probabilité absolues $W(x_1,t_1),\dots,W(x_1 t_1,\dots,x_k t_k)$ t.q.

i) $W(x_1 t_1,\dots,x_k t_k)\geq 0$

ii) $\int dx_1\dots dx_k\,W(x_1 t_1,\dots,x_k t_k)=1 \quad\forall\{x_1,t_1\dots x_k t_k\}$

iii) $W(x_1 t_1,\dots,x_k t_k)$ est une fonction symétrique de $(x_1,t_1),\dots,(x_k t_k)$.

iv) condition de compatibilité entre les W: $\int dx_k\,W(x_1,t_1,\dots,x_{k-1},t_{k-1},x_k,t_k)=W(x_1,t_1,\dots,x_{k-1},t_{k-1})$

– <u>processus stationnaire:</u> $W(x_1,t_1,\dots,x_k t_k)=W(x_1,t_1+\tau,\dots,x_k,t_k+\tau)$. En particulier: $W(x_1,t_1,x_2,t_2)=W(x_1,0,x_2,t_2-t_1)$ et $W(x_1,t_1)=W(x_1)$

– <u>probabilité conditionnelle:</u> $p(x_1,t_1,\dots,x_k t_k|x_{k+1}t_{k+1},\dots,x_n t_n)\,dx_{k+1}\dots dx_n$, $t_1\leq t_2\leq\dots\leq t_k$ = probabilité de trouver $x(t_{k+1})\in I_{k+1},\dots,x(t_n)\in I_n$ sachant que $x(t_1)\in I_1,\dots,x(t_k)\in I_k$. En particulier: $p(1,\dots,k|k+1,\dots,n)=W(1,\dots,k,k+1,\dots,n)/W(1,\dots,k)$, et: $W(1,\dots,k)=W(1)\cdot P(1|2)\cdot\ldots\cdot P(1,\dots,k-1|k)$.

– <u>fonctions de corrélation du processus:</u> $\langle x(t_1)\cdot\ldots\cdot x(t_n)\rangle=\int dx_1\dots dx_n\,x_1\cdot\ldots\cdot x_n\,W(x_1t_1,\dots,x_nt_n)\overset{\text{def}}{=}C(t_1,\dots,t_n)$

– <u>fonction d'autocorrélation du processus:</u> $K(t_1,t_2)=\left\langle(x(t_1)-\langle x(t_1)\rangle)\cdot(x(t_2)-\langle x(t_2)\rangle)\right\rangle=C(t_1,t_2)-C(t_1)\cdot C(t_2)$; $\lim_{|t_1-t_2|\to\infty}K(t_1,t_2)=0$

– <u>temps de corrélation du processus:</u> τ_c t.q. $\forall\,|t_1-t_2|>\tau_c \quad K(t_1,t_2)\simeq 0$.

– <u>fonction génératrice des moments:</u> – soit une V.A. x de distribution $P(x)$ t.q. $\langle x^n\rangle=\int dx\,x^nP(x)$, alors la fct. génératrice des moments est $G(z)=\sum_{n=0}^{\infty}i^n/n!\,\langle x^n\rangle z^n=\langle\sum_{n=0}^{\infty}(ixn)^n/n!\rangle=\langle e^{izx}\rangle=\int dx\,e^{izx}P(x)$ t.q. $\frac{d^nG}{dz^n}|_{z=0}=\langle x^n\rangle\cdot(i)^n$

– <u>fonction génératrice des corrélations:</u> – soit $f(t)$ une fonction test, alors: $G(f)=\sum_{n=0}^{\infty}i^n/n!\int dt_1\dots dt_n\,f(t_1)\cdot\ldots\cdot f(t_n)\langle x(t_1)\cdot\ldots\cdot x(t_n)\rangle=\left\langle\exp\left(i\int dt\,x(t)\cdot f(t)\right)\right\rangle$ t.q. $\frac{\delta^nG(f)}{\delta f(t_1)\cdot\ldots\cdot\delta f(t_n)}\Big|_{f=0}=i^n\langle x(t_1)\cdot\ldots\cdot x(t_n)\rangle$

– <u>cummulants:</u> $K(t_1,\dots,t_n)$ sont définis par: $K(f)=\ln G(f)=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{i^n}{n!}\int dt_1\dots dt_n\,f(t_1)\cdot\ldots\cdot f(t_n)\,K(t_1,\dots,t_n)$.

– <u>fonctions d'autocorrélation généralisées:</u> – se trouvent à l'aide des cummulants. Soit $P(\Omega)$ les partitions de $\Omega=\{1,2,\dots,n\}$, alors $C(t_1,\dots,t_n)=\sum_{P(\Omega)}K_{P(\Omega)}$, p.ex. $C(t_1)=K(t_1)$; $C(t_1,t_2)=K(t_1,t_2)+K(t_1)\cdot K(t_2)$; $C(t_1,t_2,t_3)=K(1,2,3)+K(1,2)\cdot K(3)+K(2,3)\cdot K(1)+K(1)\cdot K(2)\cdot K(3)$.

– <u>processus de Markov:</u> – un processus est dit markovien si $P(x_1,t_1,\dots,x_k,t_k|x_{k+1}t_{k+1},\dots,x_n t_n)$ indépendant de $x_1t_1,\dots,x_{k-1}t_{k-1}$, alors:

i) Comme $W(1,2,\dots,n)=W(1)\cdot P(1|2)\cdot P(1,2|3)\cdot\ldots\cdot P(1,2\dots n-1|n)$, pour un tel processus: $W(1,2,\dots,n)=W(1)\cdot P(1|2)\cdot P(2|3)\cdot\ldots\cdot P(n-1|n)$ défini par $W(1)$, $P(1|2)$.

ii) $\int dx_1\,W(x_1,t_1|x_2t_2)=1$

iii) $\int dx_2\,P(x_1,t_1|x_2t_2)=1$

– <u>équations de Chapman-Kolmogorov:</u> – soit un processus de Markov, alors $P(x_1,t_1|x_3t_3)=\int dx_2\,P(x_1t_1|x_2t_2)\,P(x_2t_2|x_3t_3)$ et $W(x_2,t_2)=\int dx_1\,W(x_1t_1)\,P(x_1t_1|x_2t_2)$ (se trouve avec $W(1,2,3)=W(1)\cdot P(1|2)\cdot P(2|3)$ en intégrant $\int dx_2$, et idem $\int dx_1$ de $W(1,2)=W(1)P(1|2)$)

– <u>processus de Markov faiblement stationnaire:</u> – un processus de Markov est dit faiblement stationnaire si $P(x_1,t_1|x_2t_2)=P(x_1,0|x_2,t_2-t_1)$

– <u>processus de Markov stationnaire:</u> – un processus de Markov est dit stationnaire si $W(x_1,t_1)=W(x_1)$

Remarque: – <u>processus déterministe:</u> – soit le problème $\frac{d^2x(t)}{dt^2}=f(x(t))$ de flot $\phi(x_0,t-t_0)=x(t)$, alors à cause de l'unicité des solutions et du déterminisme : $W(x_1t_1,\dots,x_nt_n)=\prod_{i=1}^{n}\delta(x_i-\phi(x_0,t_i-t_0))$. L'unicité $\Rightarrow \phi(x_0,t_j-t_0)=\phi(x_{j-1},t_j-t_{j-1}) \Longrightarrow W(x_1t_1,\dots,x_nt_n)=\prod_{i=1}^{n}\delta(x_i-\phi(x_{i-1},t_i-t_{i-1}))=W(1)\cdot P(1|2)\cdot P(2|3)\cdot\ldots\cdot P(n-1|n) \Longrightarrow$ satisfait la propriété de Markov.

– <u>mouvement brownien:</u> – soit un fluide avec des particules de coordonnées (x_i,v_i) et 1 particule (x,v), $\omega(t)=\{x(t),v(t),x_i(t),v_i(t)\}$, $\omega(t=t_0)=\omega_0$. Supposons connaître les C.I. des particules browniennes: $W_\omega(x_1,t_1,\dots,x_n,t_n)=\delta(x_1-x(\omega,t_1))\cdot\ldots\cdot\delta(x_n-x(\omega,t_n))$, soit la distribution de C.I. $\mathcal{M}(\omega)$ t.q. $W(x_1 t_1,\dots x_n t_n) = \int d\mathcal{M}(\omega)\, W_\omega(x_1 t_1,\dots,x_n t_n)$. Le processus stochastique ainsi défini n'a pas la condition de Markov, à cause du phénomène de recollisions. Néanmoins dans un fluide homogène $P(x_1 t_1,\dots,x_{k-1} t_{k-1} | x_k t_k) = F(x_2-x_1; t_2-t_1; \dots; x_k - x_{k-1}, t_k - t_{k-1})$ ne dépend que de $x_i - x_{i-1}$. Si $t = t_{\text{observation}}$, alors on fait l'hypothèse du processus à incréments indépendants où la position en $(x_k t_k)$ ne dépend que de (x_{k-1}, t_{k-1}) : $P(x_1 t_1,\dots,x_{k-1}t_{k-1} | x_k t_k) \simeq P(x_{k-1}t_{k-1}|x_k t_k)$: collisions fraîches $\Longrightarrow$ propriété de Markov.

- <u>loi de semi-groupe</u> : - soit un processus de Markov faiblement stationnaire $P(x_1|x_2,t)$, on définit T_t par : $P(x_1|x_2,t) = \langle x_1 | T_t | x_2\rangle$, alors les équations de Chap.-Kol. dans cette notation : $P(x_1|x_3,t_3-t_1) = \int dx_2\, P(x_1 t_1|x_2 t_2)\, P(x_2 t_2 | x_3 t_3)$; $t_2 - t_1 = \tau_1$; $t_3 - t_2 = \tau_2$; $\tau_1 + \tau_2 = \tau_3 \Rightarrow$ $\langle x_1 | T_{\tau_1+\tau_2}|x_3\rangle = \int dx_2 \langle x_1 | T_{\tau_1}|x_2\rangle\langle x_2|T_{\tau_2}|x_3\rangle = \langle x_1 | T_{\tau_1} T_{\tau_2} | x_3\rangle \Longrightarrow T_{\tau_1+\tau_2} = T_{\tau_1}\cdot T_{\tau_2}$; $\tau_1,\tau_2 > 0$; $G = -\lim_{\tau\to 0}\frac{1}{\tau}(T_\tau - T_0) \Rightarrow T_\tau = e^{-G\tau}$ $\Rightarrow \frac{dT_\tau}{d\tau} = -G\cdot T_\tau$; supposons que le mvt. soit markovien, alors avec l'éq. de la diffusion : $\frac{\partial \rho}{\partial t} = D\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} \Longrightarrow G = -D\cdot\frac{d^2}{dx^2}$

<u>Définition</u> : - <u>processus gaussien</u> : - un processus est gaussien si toutes les distributions sont gaussiennes : $W(x_1 t_1,\dots,x_n t_n) = \frac{1}{(2\pi)^{n/2}}(\det A)^{1/2}\exp\left(-\frac{1}{2}\sum_{ij=1}^{n} x_i A_{ij} x_j\right)$ $A \in M_n(\mathbb{R})$; $A = A(t_1,\dots,t_n)$; $A = A^t$; $\det A \neq 0$; $x^t A x > 0\ \forall x \neq 0$.

- <u>moments de la distribution gaussienne</u> : $\langle x_1 \cdots x_p\rangle = \frac{1}{i^p}\frac{\partial}{\partial k_1}\cdots\frac{\partial}{\partial k_p}\tilde{W}(k_1 t_1,\dots,k_n t_n)\big|_{k=0}$; $\tilde{W}(k_1 t_1,\dots k_n t_n) = \int dx_1 \dots dx_n\, e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}}\cdot W(x_1 t_1 \dots x_n t_n) = e^{-\frac{1}{2}\sum_{ij=1}^{n} k_i (A^{-1}_{ij}) k_j}$
- <u>covariance du processus gaussien</u> : $\langle x(t_i)\, x(t_j)\rangle = c(t_i, t_j) = (A^{-1})_{ij}$

<u>Théorème</u> : - <u>Wick</u> : n impair $\Rightarrow \langle x(t_1)\cdots x(t_n)\rangle = 0$; n pair : $n \to 2n \Rightarrow \langle x(t_1)\cdots x(t_{2n})\rangle = \sum_{\mathcal{P}} \langle x(t_{i_1})\, x(t_{i_2})\rangle \cdots \langle x(t_{i_{2n-1}})\, x(t_{i_{2n}})\rangle$, avec $\mathcal{P}$ les partitions de $\{1,2,\dots,2n\}$ en n paires, $\text{card}(\mathcal{P}) = (n-1)!! = (2n)!/(2^n . n!)$.

- <u>Doob</u> : - un processus gaussien stationnaire (i.e. $c(t_1,t_2) = c(t_2-t_1) = c(t)$) est markovien $\Longleftrightarrow$ sa fct. d'autocorrélation $k(t_1,t_2) = c(t_1,t_2)$ (moyenne nulle) est une exponentielle de la forme $k(t_2 - t_1) = \sigma\cdot\exp(-\gamma|t_2-t_1|)$

<u>Remarque</u> : - <u>fct. génératrice processus gaussien</u> : $G(f) = \sum_{n=0}^{\infty} i^n/n! \int dt_1 \dots dt_n\, f(t_1)\cdots f(t_n)\langle x(t_1)\cdots x(t_n)\rangle \overset{n\to 2k}{=} \exp\left(-\frac{1}{2}\int dt_1 dt_2\, f(t_1)\cdot f(t_2)\cdot c(t_1,t_2)\right)$

- <u>cummulants processus gaussien</u> : $k(f) = \ln G(f) \Longrightarrow k(t_1) = c(t_1) = 0$; $k(t_1,t_2) = c(t_1,t_2)$; $k(t_1,\dots,t_k) = 0\ \forall k \geqslant 3$
- <u>processus markovien diffusif</u> : - soit un mouvement brownien sous l'hypothèse de processus de Markov, alors on a vu que : $P(x_0,t_0|x,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D(t-t_0)}}\exp(-|x-x_0|^2/2Dt) \Longrightarrow \int dx\,(x-x_0)^k P(x_0|x,t) = (2Dt)^{k/2}\int du\, u^k e^{-u^2/2}\cdot\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \simeq \begin{cases} 0 & \forall k \text{ impair} \\ 2Dt & k=2 \\ (2Dt)^{k/2} & k=2p, p\in\mathbb{N}, p>2\end{cases}$. En supposant le processus markovien faiblement stationnaire, on a i) $\int dx\,(x-x_0)\,P(x_0|x,t) = a(x_0)\cdot t + O(t)$, $t\to 0$ ii) $\int dx\,(x-x_0)^2 P(x_0|x,t) = b(x_0)\cdot t + O(t), t\to 0$ iii) $\int dx (x-x_0)^k P(x_0|x,t) = O(t)$, $k>2$, $t\to 0$. On trouve alors l'équation de Fokker-Plank en partant de l'éq. de Chap.-Kolmogorov : $P(x_0|x,t+\Delta t) = \int dy\, P(x_0|y,t)\, P(y,\cancel{t}|x,\cancel{t}+\Delta t) \Longrightarrow \int dx\, P(x_0|x,t+\Delta t)\cdot\phi(x) = \int dy\,dx\, P(x_0|y,t)\,P(y|x,\Delta t)\,\phi(x)$ avec $P(y|x,\Delta t) \simeq \delta(x-y)$ et les hyp. i), ii), iii) $\Rightarrow \int dx\, P(y|x,\Delta t)\,\phi(x) \overset{D.L.}{\simeq} \phi(y) + \phi'(y)a(y)\cdot\Delta t + 1/2\,\phi''(y)\, b(y)\cdot\Delta t + O(\Delta t) \Longrightarrow$ éq. Fokker-Plank

<u>Définition</u> : - <u>équation de Fokker-Plank</u> : - soit un processus de Markov faiblement stationnaire, soit $a(y)$ la dérive, $b(y)$ la diffusion, alors l'équation équivalente à celle de Chapman-Kolmogorov est : $\partial_t P(x_0|y\,t) = -\frac{d}{dy}\left(a(y)\,P(x_0|y,t)\right) + \frac{1}{2}\frac{d^2}{dy^2}\left(b(y)\cdot P(x_0|y,t)\right)$; $P(x_0|y,t)|_{t=t_0} = \delta(y-x_0)$

- <u>solution fondamentale</u> : - la sol. de l'éq. de Fokker-Plank avec C.I. $\delta(y-x_0)$ se nomme solution fondamentale.

<u>Remarque</u> : - <u>distribution de C.I.</u> : soit $W(x_0)$ le poids statistique en $t=t_0$; $P(x,t) = \int dx_0\, W(x_0)\, P(x_0|x\,t)$, alors $P(x\,t)$ satisfait l'équation de Fokker-Plank avec C.I. $P(x,t)|_{t=t_0} = W(x)$

<u>Définition</u> : - <u>équation de Fokker-Plank linéaire</u> : - si $a(x) = a_1\cdot x + b$; $b(x) = b_0$, alors la solution est gaussienne

- <u>éqn Fokker-Plank à plusieurs variables</u> : - soit $\underline{x}(t) = (x_1(t),\dots,x_k(t))$, alors : $\partial_t P(\underline{x},t) = -\sum_{i=1}^{k}\partial_{x_i}\left(a_i(\underline{x})P(\underline{x},t)\right) + \frac{1}{2}\sum_{ij=1}^{k}\partial^2_{x_i x_j}\left(b_{ij}(\underline{x})\cdot P(\underline{x},t)\right)$
- <u>éqn. de Kramers</u> : - soit $\Gamma = \sqrt{2\gamma k\cdot T/m}$; $f(t)$ un bruit blanc (i.e. $\langle f(t_1)\cdot f(t_2)\rangle = \text{cte}\cdot\delta(t_1-t_2)$), alors les équations de Kramers sont : $\frac{d\underline{x}}{dt} = \underline{v}$; $\frac{d\underline{v}}{dt} = -\gamma\cdot\underline{v} + \frac{1}{m}\underline{F} + \Gamma\cdot f(t)$
- <u>formule de Kramers</u> : soit $F(x) = -\frac{dV(x)}{dx}$ t.q. $\overset{V(x)}{\underset{x}{\text{M}}}\,{}^{=\pm V_0}$, alors on a un problème de métastabilité. Soit τ le temps de vie de la particule dans le puits, alors : $\tau \simeq 2\cdot\pi\cdot\gamma\cdot c\cdot\exp(-V_0/kT)$, c : cte qui dépend de la forme du potentiel
- <u>processus de Wiener</u> : $a = 0$; $b = 2\cdot D$, alors : $P(x_1,t_1|x_2,t_2) = \left(4\pi D(t_2-t_1)\right)^{-1/2}\cdot\exp\left(-|x_2-x_1|^2/4D(t_1-t_2)\right)$; $W(x,t) = (4\pi D(t-t_0))^{-1/2}\exp\left(-\frac{|x-x_0|^2}{4D(t-t_0)}\right)$ $C(t_1,t_2) = 2\cdot D\cdot\min(t_1,t_2)$.
- <u>processus de Ornstein-Uhlenbeck</u> : $a(v) = -\gamma\cdot v$; $b(v) = \frac{2\gamma kT}{m} = 2\gamma^2\cdot D$, alors : $P(v_1,t_1|v_2,t_2) = \left(\frac{m}{2\pi kT(1-e^{-\gamma(t_2-t_1)})}\right)^{1/2}\exp\left(-\frac{m}{2kT}\frac{(v_2 - v_1 e^{-\gamma(t_2-t_1)})^2}{1-\exp(-2\gamma(t_2-t_1))}\right)$ $W_{v_0}(v,t) = P(v_0,t_0|v,t)$. Le processus de Ornstein-Uhlenbeck est défini par $W(v,t) = \lim_{t_2\to\infty} P(v,t|v_2,t_2) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}\exp\left(-\frac{m}{2kT}v^2/2\right)$ et $P(v_1,t_1|v_2,t_2)$. $C(t_1,t_2) = \frac{kT}{m}e^{-\gamma(t_2-t_1)}$

<u>Remarque</u> : - <u>processus O.-U. et Langevin</u> : pour Langevin, on avait : $\frac{dv}{dt} = -\gamma\cdot v(t) + \sqrt{2\gamma kT/m}\, f(t)$; $\langle f(t)\rangle = 0$; $\langle f(t_1) f(t_2)\rangle = \delta(t_1-t_2)$, C.I. de l'équilibre thermique $W(v_0) = (m/2\pi kT)^{1/2}\cdot\exp(-\frac{1}{2}mv_0^2/kT)$, $\langle v(t_0)\,v(t)\rangle = \frac{kT}{m}e^{-\gamma(t-t_0)}$. Les deux processus étant gaussiens et ayant la même covariance, ce sont les mêmes processus.

- <u>relation Langevin ↔ Fokker-Plank</u> : - soit $f(t)$ du bruit blanc t.q. $\langle f(t_1)\cdot f(t_2)\rangle = \delta(t_1-t_2)$, soit le problème de Langevin $\frac{dx}{dt}(t) = F(x(t)) + \Gamma\cdot f(t)$, alors $P(x_1,t_1|x_2,t_2)$ s'obtient de l'équation de Fokker-Plank (Markov faiblement stationnaire) avec : $a(x_0) = F(x_0)$; $b(x_0) = \Gamma^2$, car le processus induit par le bruit blanc est markovien faiblement stationnaire : $W(x_1 t_1 \dots x_n t_n)_f = P_f(x_0 t_0|x_1 t_1)\cdots P_f(x_{n-1},t_{n-1}|x_n,t_n)$; $P_f(x_1 t_1|x_2,t_2) = \delta(x_2 - \phi_f(x_1, t_2 - t_1))$ $\Longrightarrow W(x_1 t_1 \dots x_n t_n) = \langle W(x_1 t_1 \dots x_n t_n)_f\rangle_{\text{bruit blanc}}$ et la $\langle\cdot\rangle_{b.b.}$ se factorise car $\nexists$ de corrélation entre 2 temps.
- <u>mesure de Wiener</u> : - soit un mouvement brownien (processus de Markov), alors $P(x_1,t_1|x_2,t_2) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D(t_2-t_1)}}\cdot\exp\left(-\frac{|x_2-x_1|^2}{2D(t_2-t_1)}\right)$, soit la discrétisation $\varepsilon = (t-t_0)/N$; $t_k = t_0 + k\cdot\varepsilon$; $x(t_k) = x_k$, soit $d[x(\cdot)] := 1/(4\pi D\varepsilon)^{N/2}dx_1\cdots dx_{N-1}$, alors : $P(x_0 t_0|x_1 t_1 \dots x_N t_N)\,dx_1\cdots dx_{N-1}$ $= P(x_0 t_0|x_1 t_1)\,P(x_1 t_1|x_2 t_2)\cdots P(x_{N-1}t_{N-1}|x_N t_N)\,dx_1\cdots dx_{N-1} = d[x(\cdot)]\cdot\exp\left(-\frac{1}{2D}\cdot\frac{1}{\varepsilon}\sum_{k=1}^{N}(x_k - x_{k-1})^2\right) = d[x(\cdot)]\exp\left(-\frac{1}{2D}\int_{t_0}^{t}dt'\left(\frac{dx(t')}{dt'}\right)^2\right) \overset{\text{déf.}}{=} dW_D$.
- <u>formule de Feynman-Kac</u> : - soit la probabilité par unité de temps que la particule soit absorbée au point x $\Omega(x) \geqslant 0$ (mouvement brownien avec absorbsion), alors la probabilité que la particule ne soit pas absorbée en (x,t) est : $\lim_{\varepsilon\to 0}\prod_{k=1}^{N}(1-\varepsilon\,\Omega(x(t_k))) \overset{e^{-x}\simeq 1-x}{\simeq} \lim_{N\to\infty}\exp\left(-\varepsilon\sum_{k=1}^{N}\Omega(x_k)\right) = \exp\left(-\int_{t_0}^{t}dt'\,\Omega(x(t'))\right) \overset{\text{déf.}}{=} F(x(\cdot))$. La probabilité $P_\Omega(x_0 t_0|x\,t)$ de trouver une particule en (x,t) est donc : $P_\Omega(x_0 t_0|x\,t) = \langle F\rangle = \int dW_D\,\exp\left(-\int_{t_0}^{t}dt'\,\Omega(x(t'))\right) = \lim_{\varepsilon\to 0}\int P(x_0 t_0|x_1 t_1 \dots x_N t_N)\exp\left(-\varepsilon\sum_{k=1}^{N}\Omega(x_k)\right)dx_1\dots dx_{N-1} = \lim_{\varepsilon\to 0}\int dx_1 \dots dx_{N-1}$ $P(x_0 t_0|x_1 t_1)\,e^{-\Omega(x_1)\cdot\varepsilon}\cdot P(x_1 t_1|x_2 t_2)\,e^{-\Omega(x_2)\cdot\varepsilon}\cdots P(x_{N-1}t_{N-1}|x_N t_N)\,e^{-\Omega(x_N)\cdot\varepsilon}$; avec $P(x_0 t_0|x_1 t_1) = \langle x_0|e^{-(t_1-t_0)H_0}|x_1\rangle$; $H_0 = -D\frac{d^2}{dx^2}$; $q|x\rangle = x|x\rangle$; $\int dx\,|x\rangle\langle x| = \mathbb{1}$ et la formule de Trotter, on trouve : $P_\Omega(x_0 t_0|x,t) = \langle x_0|e^{-(t-t_0)(H_0+\Omega(q))}|x\rangle$ qui satisfait : $\frac{d}{dt}P_\Omega(x_0 t_0|x\,t) = \left(D\frac{d^2}{dx^2} - \Omega(x)\right)P_\Omega(x_0 t_0|x\,t)$; $P_\Omega(x_0 t_0|x\,t)|_{t=t_0} = \delta(x-x_0)$

<u>Définition</u> : - <u>formule de Trotter</u> : - soient A, B deux opérateurs t.q. $[A,B] \neq 0$, alors : $\lim_{N\to\infty}\left(e^{A/N}e^{B/N}\right)^N = e^{A+B}$

- <u>équations maîtresses</u> : - soit un processus à valeurs discrètes, sous l'hypothèse de Markov faiblement stationnaire $P(n_1 t_1|n_2 t_2) = P(n_1|n_2 t)$, soit la probabilité de transition par unité de temps $\mathcal{W}(n_1|n_2) = \lim_{t\to 0}\frac{1}{t}P(n_1|n_2 t)$; $P(n_1|n_2\,t)|_{t=0} = \delta_{n_1 n_2}$ t.q. $\forall\, n_1 \neq n_2$ $P(n_1|n_2 t) \overset{t\to 0}{\simeq} \delta_{n_1 n_2} + \mathcal{W}(n_1|n_2)\cdot t + O(t^2)$, alors : $\frac{d}{dt}P(n,t) = \sum_{n'\neq n}\left\{P(n' t)\,\mathcal{W}(n'|n) - P(n\,t)\,\mathcal{W}(n|n')\right\}$; $P(n,t=0) = P_0(n)$

<u>Remarque</u>: – <u>équations maîtresses</u>: – soit $a(n_1) = \sum_{n_2, n_1 \neq n_2} W(n_1|n_2)$ la somme de toutes les probabilités de transition par unité de temps vers des états différents de n_1, alors la proba. de quitter n_1 durant dt est $a(n_1)\cdot dt$, donc : $P(n_1|n_2 t) = (1-a(n_1)dt)\delta_{n_1 n_2} + (1-\delta_{n_1 n_2}) W(n_1|n_2)\cdot dt$. Avec les équations de Chapman–Kolmogorov : $P(n_1|n_3, t+dt) = \sum_{n_2} P(n_1|n_2 t) P(n_2|n_3, dt)$; avec $P(n_2|n_3 dt) = (1-a(n_2)dt)\delta_{n_2 n_3} + (1-\delta_{n_2 n_3}) W(n_2|n_3)\, dt$ et en écrivant $\lim_{dt\to 0} \frac{1}{dt}\left(P(n_1|n_3, t+dt) - P(n_1|n_3 t)\right) = \sum_{n_2, n_2\neq n_3}\left(P(n_1|n_2 t) W(n_2|n_3) - P(n_1|n_3 t) W(n_3|n_2)\right)$ on obtient les éqn. ~~de Chapman–Kolmogorov~~. maîtresses.

<u>Définition</u>: – <u>équations maîtresses p.p. voisins</u>: – soit $W(n|n') = 0 \ \forall n' \neq n\pm 1$, $W(n|n+1) := g_n$; $W(n|n-1) := r_n$, alors :
$\frac{d}{dt} P_n(t) = g_n \cdot P_{n-1}(t) + r_n \cdot P_{n+1}(t) - (g_n + r_n) P_n(t)$

– <u>équilibre détaillé</u>: – soit les éqn. maîtresses stationnaires $0 = \sum_{n'\neq n} \left(P^s_{n'} W(n'|n) - P^s_n W(n|n')\right)$, alors l'équilibre détaillé est défini par : $P^s_{n'} W(n'|n) - P^s_n W(n|n') = 0 \quad \forall n, n'$

– <u>équilibre détaillé équilibre thermique</u>: – soit l'équilibre détaillé, soit $P^s = P^{\text{éq. thermique}}$, alors avec les poids de Boltzman on a : $\exp(-\beta E_{n'}) W(n'|n) = \exp(-\beta E_n) W(n|n')$

– <u>méthode de Monte-Carlo Metropolis</u>: – méthode numérique permettant de trouver la statistique à l'équilibre d'un processus stochastique. Soit $P^s_n = P^e_n$ les états d'éq. thermique, alors par les éqn. de l'équilibre détaillé thermique : $P^e_{n'}/P^e_n = \exp(-\beta(E_{n'} - E_n)) = W(n|n')/W(n'|n)$ soit le choix $W(n|n') = F(P^e_{n'}/P^e_n)$ t.q. $F(x)$ est t.q. $F(x) = x\cdot F(1/x)$, alors $W(n|n')$ satisfait ↑. On choisit souvent $F(x) = \min(x, 1) \Rightarrow W(n|n') = \begin{cases} 1 & E_{n'}-E_n \leq 0 \\ \exp(-\beta(E_{n'}-E_n)) & E_{n'}-E_n > 0 \end{cases}$. L'algorithme consiste à :

i) générer un état n' à partir d'un état n
ii) calculer $E_{n'} - E_n := \Delta E$
iii) $\Delta E \leq 0 \rightarrow$ on sélectionne l'état n' (probabilité 1) ; $\Delta E > 0 \rightarrow$ retient n' avec proba. $e^{-\beta(E_{n'}-E_n)}$; $\beta = 1/kT$
iv) recommence la procédure beaucoup de fois $\rightarrow$ réalise un processus stochastique qui trouve la statistique de l'équilibre thermique.

<u>Remarque</u>: – <u>exemples de processus éqn. maîtresses p.p. voisins</u>:

i) processus de Poisson : $n(t) = \#$ év. survenus jusque en t ; $P(n_1|n_2 t) = \alpha\cdot t + O(t)$; $t\to 0$; $\alpha > 0$; $n_2 = n_1 + 1 \Rightarrow W(n_1|n_2) = \alpha \cdot \delta_{n_2, n_1+1}$ $\Rightarrow d/dt\, P_n(t) = \alpha\cdot(P_{n-1}(t) - P_n(t)) \Rightarrow P_n(t) = e^{-\alpha t}(\alpha\cdot t)^n/n!$; $P_n(t=0) = \delta_{n 0}$

ii) marche aléatoire asymétrique en temps continu : soit $g_n = \alpha$, $r_n = \beta \ \forall n$, alors : $\frac{dP_n(t)}{dt} = \alpha\cdot P_{n-1}(t) + \beta P_{n+1}(t) - (\alpha+\beta)\cdot P_n(t)$

iii) désintégration : $n(t) = \#$ noyaux radioactifs ; γ = taux de désintégration par atome, soit la proba. de décomp. d'un noyau indép. des autres noyaux, alors : $g_n = 0$; $r_n = \gamma\cdot n \ \forall n \Rightarrow \frac{dP_n}{dt} = \gamma\cdot(n+1) P_{n+1}(t) - \gamma\cdot n\cdot P_n(t) \Rightarrow P_n(t) = \binom{n_0}{n} e^{-\gamma\cdot t\cdot n}(1-e^{-\gamma t})^{n_0 - n}$; $P_n(t=0) = n_0$
Méthode de résolution : $G(z,t) = \sum_n z^n \cdot P_n(t) \Rightarrow \frac{d}{dt} G(z,t) = \sum_n z^n \frac{dP_n(t)}{dt} = f(G(z,t)) \Rightarrow G(z,t) = \ldots \Rightarrow P_n(t) = \ldots$

iv) équilibre des photons et de la matière : $n(t)$ = nb. photons au temps t, soit N_{E_i} = population du niveau E_i, $i = 1, 2$. (système à 2 niveaux) soit γ le taux d'émission par atome, alors $g_n = \lambda\cdot n + \lambda$; $\lambda = \gamma\cdot N_{E_1}$; $r_n = \mu\cdot n$; $\mu = \gamma\cdot N_{E_2} \Rightarrow \frac{dP_n}{dt} = \lambda\cdot n\cdot P_{n-1} + \mu\cdot(n+1) P_{n+1} - ((\mu+\lambda)\cdot n + \lambda) P_n(t)$. Etat stationnaire : $N_{E_i} \to \langle N_{E_i}\rangle$ = cte $\Rightarrow P^s_n = C\cdot(\lambda/\mu)^n$; $\lambda/\mu = N_{E_1}/N_{E_2} = e^{-\beta(E_1 - E_2)} = e^{-\beta\hbar\omega}$; $\sum_{n=0}^{\infty} P^s_n = 1 \Rightarrow C = 1 - e^{-\beta\hbar\omega} \Rightarrow P^s_n = (1-e^{-\beta\hbar\omega}) e^{-\beta\hbar\omega n}$ t.q. $\langle n\rangle_s = (e^{-\beta\hbar\omega} - 1)^{-1}$: stat. B.E. à l'équilibre

v) réactions chimiques : $A \underset{\gamma'}{\overset{\gamma}{\rightleftarrows}} B$; $n(t) = \#\, n_B(t)$; n_A = maintenu constant ; $g_n = \gamma\cdot n_A$; $r_n = \gamma'\cdot n \Rightarrow \frac{dP_n}{dt} = \gamma\cdot n_A P_{n-1} + \gamma'(n+1) P_{n+1} - (\gamma\cdot n_A + \gamma'\cdot n) P_n(t)$. Etat stationnaire : $P^s_n = \lambda^n/n!\, e^{-\lambda}$; $\lambda = \langle n\rangle = \gamma\cdot n_A/\gamma'$.

vi) applications quantiques : $H\phi_n = E_n\phi_n$; $n(t)$ = nb. quantiques ; proba. transition données par la règle d'or de Fermi : $W(n|n') = \frac{2\pi}{\hbar}|V_{nn'}|^2 \rho(E_n)$

– <u>dynamique stochastique</u>: – soit le modèle d'Ising 2D : $H(\omega) = -\sum_{\langle ij\rangle} J_{ij}\sigma_i\sigma_j$; $\omega = \{\sigma_1 \ldots \sigma_N\}$; $\sigma_i = \pm 1$; $J_{ij} > 0$. Processus de Markov considérés $t \to \omega(t)$. Soit $\omega^{(k)}$ = configuration obtenue de ω par retournement du spin au site k, alors l'agitation thermique fait que $\exists$ prob. retournement du spin : $W(\omega|\omega') = 0 \ \forall \omega' \neq \omega^{(k)}$, sinon $W(\omega|\omega^{(k)})/W(\omega^{(k)}|\omega) = \exp(-\beta(H(\omega^{(k)}) - H(\omega)))$; $H(\omega^{(k)}) - H(\omega) = 2\sigma_k \sum_{j\neq k} J_{kj}\sigma_j$. On applique l'algorithme de Metropolis à des configurations initiales arbitraires $\xrightarrow{\ t\ }$ puis moyenne le résultat obtenu.

– <u>dynamique de l'équation maîtresse</u>: on suppose : i) équilibre détaillé réalisé ii) nb. états possibles $N < \infty$ iii) $\exists$ état stationnaire $P^s_n > 0$. Soit $p(t) = (p_1(t), \ldots, p_N(t))$, alors éqn. maîtresses $\Rightarrow dp(t)/dt = M\cdot p(t)$; $M_{nm} = W(m|n) - \delta_{mn}\sum_{j=1}^N W(n|j)$; M est une matrice stochastique. Soit $\tilde{M}_{nm} = 1/\sqrt{P^s_n}\cdot M_{nm}\sqrt{P^s_m}$, alors par l'équilibre détaillé $\tilde{M}_{mn} = \tilde{M}_{nm} \Rightarrow \exists \tilde{\varphi}^{(k)}$, $k = 1, \ldots N$ t.q. $\tilde{M}\tilde{\varphi}^{(k)} = \lambda_k\tilde{\varphi}^{(k)}$ $\lambda_k \leq 0 \ \forall k = 1 \ldots N \Rightarrow$ le vecteur propre de l'état stationnaire a une v.p. $\lambda = 0$: $\tilde{\varphi}^{(s)}_m = \sqrt{P^s_m}$; autres sol : v.p. $<0 \Rightarrow$ on s'approche exponentiellement vite de l'état stationnaire : $dp/dt = M\cdot p(t) \Rightarrow p(t) = \exp(M\cdot t)\cdot p(0)$; $M \to -|\lambda|\cdot t$. Preuve $\lambda_k \leq 0$: $\langle\tilde{\phi}|\tilde{M}|\tilde{\phi}\rangle = \ldots \leq 0$.

<u>Définition</u>: – <u>matrice stochastique</u>: une matrice M t.q. i) $M_{nm} > 0 \ \forall n\neq m$ ii) $\sum_{n=1}^N M_{nm} = 0$ est dite matrice stochastique.

<u>Théorème</u>: – <u>H</u>: – on suppose que $\exists$ un état stationnaire $P^s_n > 0$. Soit $f(x)$ strictement convexe pour $x \geq 0$, bornée inférieurement ($f''(x) > 0$; $x \geq 0$; $f(x) \geq a$), alors : $H(t) := \sum_n P^s_n \cdot f(P_n(t)/P^s_n)$ est monotone décroissante au cours du temps.

– <u>corollaire H</u>: – on suppose que i) $\exists!$ état d'équilibre ii) $W(n|m) > 0 \ \forall n, m$ iii) $f(x)$ strictement convexe, alors : $\lim_{t\to\infty} P_n(t) = P^s_n \ \forall P_n(0)$.

<u>Remarque</u>: – <u>théorème H</u>: – soit $x_n(t) = P_n(t)/P^s_n$, alors la dém. du thm. est selon :

i) soit a_n une suite qqe de nb., alors : $\sum_{nm} P^s_m W(m|n)(a_n - a_m) = 0 \ \forall a_n$. Preuve : éqn. état stationnaire : $\sum_m (P^s_m W(m|n) - P^s_n W(n|m)) = 0$
ii) $\frac{dH}{dt} = \sum_n P^s_n \frac{d}{dt} f(x_n) = \ldots = \sum_{nm} P^s_m W(m|n)(x_m(t) f'(x_n) - x_m(t) f'(x_n(t)))$
iii) $a_n = f(x_n) - x_n\cdot f'(x_n)$ dans i) $\Rightarrow \sum_{nm} P^s_m W(m|n)(f(x_n) - f(x_m) - (x_n\cdot f'(x_n) - x_m\cdot f'(x_m))) = 0$
iv) iii) + ii) $\Rightarrow \frac{dH}{dt} = -\sum_{nm} P^s_m W(m|n)(f(x_m) - f(x_n) - (x_m - x_n)\cdot f'(x_n))$; CONVEXITÉ : $f(y) - f(x) - (y-x) f'(x) \geq 0 \Rightarrow \#$

– <u>corollaire H</u>: – la preuve va selon :

i) $\lim_{t\to\infty} dH/dt = 0 \Rightarrow \lim_{t\to\infty}(f(x_m) - f(x_n) - (x_m - x_n)\cdot f'(x_n)) = 0$
ii) D.L. Taylor : $f(x_m) - f(x_n) - (x_m - x_n) f'(x_n) = 1/2!\,(x_m - x_n)^2 f''(\bar{x}_n)$, $\bar{x}_n \in [x_n, x_m]$; $f''(\bar{x}_n) := \delta > 0$
iii) ii) dans i) $\Rightarrow \lim_{t\to\infty}(x_m(t) - x_n(t)) = 0$; $c(t) = P_m(t)/P^s_m$; $x_n(t) = P_n(t)/P^s_n \Rightarrow \lim_{t\to\infty}(P_n(t) - c(t)\cdot P^s_n) = 0$
iv) Normalisation : $\sum_{n=1}^N P^s_n = \sum_{n=1}^N P_n(t) = 1 \Rightarrow \sum_{n=1}^N \lim_{t\to\infty}(P_n(t) - c(t) P^s_n) = 1 - \lim_{t\to\infty} c(t) = 0 \Rightarrow \lim_{t\to\infty} c(t) = 1$
v) iv) dans iii) $\Rightarrow P^s_n = \lim_{t\to\infty} P_n(t) \ \#$

– <u>entropie hors-équilibre</u>: – soit le thm. H, $f(x) = x\cdot\ln(x)$, alors $H(t) = \sum_n P_n(t)\cdot\ln(P_n(t)/P_s)$, et $H(t)$ satisfait à : i) convexité ii) extensivité : $\Sigma = \Sigma_p \otimes \Sigma_q \Rightarrow H(\Sigma_p\otimes\Sigma_q) = H(\Sigma_p) + H(\Sigma_q)$ iii) limite : $\lim_{t\to\infty} H(t) = 0$, alors on définit une entropie hors-éq. par $S(t) = -k_B\cdot H(t) + S^e$; $S^e = -k_B\sum_n P^{\text{éq.}}_n \ln(P^{\text{éq.}}_n)$.

– <u>microréversibilité</u>: – on veut faire une connexion entre l'évolution classique déterministe et le processus stochastique. Soit les hypothèses : i) système de $N < \infty$ particules $(q_k p_k)_{k=1}^N = \omega$ ii) $H(\omega)$ est paire en les p_k iii) $\exists$ distribution d'équilibre $\rho_e(\omega)$ t.q. $\int d\omega\, \rho_e(\omega) = 1$; Soit le flot $\phi_t(\omega) = \omega(t)$, $Y(\omega) = \{Y_1(\omega), \ldots, Y_n(\omega)\}$ une collection d'observables macroscopiques, soit une ignorance sur les C.I. dans le processus stochastique : $W(Y_1 t_1 \ldots Y_n t_n) = \int d\omega\, \rho_e(\omega)\, \delta(Y_1 - Y_\omega(t_1)) \cdot\ldots\cdot \delta(Y_n - Y_\omega(t_n))$; $W(Y_0|Y) = \partial/\partial t\, P(Y_0 0|Y t)|_{t=0}$ stationnaire $W(Y) = P^s(Y)$, alors :

1) Equilibre détaillé : $P^e(Y_0)\,W(Y_0|Y) = P^e(Y)\,W(Y|Y_0)$

2) Renversement du temps : $t \to -t = \bar{t}$; $q \to q = \bar{q}$; $p \to -p = \bar{p}$: $\phi_{\bar{t}}(\bar{\omega}) = \overline{\phi_t(\omega)}$ (i.e. $\bar{\omega} = \phi_t(\overline{\phi_t(\omega)})$, se prouve en vérifiant que les équations canoniques sont les mêmes pour $\phi_{\bar{t}}(\bar{\omega}) = (q(-t); p(-t))$ $(t \to -t)$ et $\overline{\phi_t(\omega)} = (q(t), -p(t))$ $(p \to -p)$; en termes des $\bar{q}, \bar{p}$: $\{-\partial_{\bar{t}} q = \partial_p H ; -\partial_{\bar{t}} p = -\partial_q H\}$ et $\{\partial_t \bar{q} = -\partial_{\bar{p}} H ; -\partial_t \bar{p} = -\partial_{\bar{q}} H\}$, C.I. : $\phi_{\bar{t}=0}(\omega) = \bar{\omega}$; $\overline{\phi_{t=0}(\omega)} = \bar{\omega}$).

3) $Y(\omega) = Y(\bar{\omega})$ et $\rho_e(\omega) = \rho_e(\bar{\omega}) \Rightarrow W(Y_0, 0 | Y, t) = W(Y, 0 | Y_0, t) \Rightarrow \langle Y_i(0)\, Y_j(t)\rangle = \langle Y_i(t) \cdot Y_j(0)\rangle$; $P^e(Y_0)\,W(Y_0|Y) = P^e(Y)\,W(Y|Y_0)$

Définition : – microréversibilité : – invariance sous le renversement du temps : $H(\omega) = H(\bar{\omega})$
– forces thermodynamiques : – soit $\alpha(\omega) = Y(\omega) - Y^e$, S l'entropie (ou son D.L. 2ème ordre), alors : $X_i = \frac{\partial}{\partial \alpha_i} S(\alpha_1 \ldots \alpha_n)$
– coefficients de transport : – soit le développement $S = S^e - 1/2\,(\alpha, S\alpha)$; $X_i = \frac{\partial S}{\partial \alpha_i} \Rightarrow X = -S \cdot \alpha \Rightarrow \alpha = -S^{-1} X$, par l'hypothèse de la régression des fluctuations on a : $\frac{d}{dt}\langle \alpha(t)\rangle_{\alpha_0} = -G\,\langle \alpha(t)\rangle_{\alpha_0} \Rightarrow \frac{d}{dt}\langle \alpha(t)\rangle_{\alpha_0} = G \cdot S^{-1}\,\langle X(t)\rangle_{\alpha_0}$. On définit la matrice des coeff. de transport L par : $\frac{d}{dt}\langle \alpha(t)\rangle_{\alpha_0} = L \cdot \langle X(t)\rangle_{\alpha_0} \Rightarrow L = G \cdot S^{-1}$

Remarque : – microréversibilité : – l'équilibre détaillé est une conséquence de la microréversibilité

Théorème : – réciprocité de Onsager : – on suppose que :
i) état équilibre thermique : $\rho^e(\omega) = 1/Z \cdot e^{-\beta H(\omega)}$
ii) A l'équilibre, la thermo. donne la fct. entropie des variables extensives : $\alpha(\omega) = Y(\omega) - Y^e$; $Y^e = \int dy\, Y(\omega)\, P^e(\omega)$, alors l'hypothèse de Einstein est que : $P^e(\alpha) = \frac{1}{cte} \cdot \exp(S(\alpha)/k_B)$
iii) les déviations à l'équilibre $\alpha(\omega)$ faibles : $S(\alpha) = S(Y^e) - 1/2 \sum_{ij} \frac{\partial^2 S}{\partial Y_i \partial Y_j} \cdot \alpha_i \cdot \alpha_j + \ldots \overset{ii)}{\Longrightarrow} P^e(\alpha) = \sqrt{\frac{\det S}{(2\pi k_B)^n}}\, \exp\left(-\frac{1}{2}(\alpha, S\alpha)\right)$
iv) régression des fluctuations : $\exists$ une loi d'évolution linéaire : soit $\langle \alpha_j(t)\rangle_{\alpha_0} = \int d\alpha\, \alpha_j\, P(\alpha_0, 0 | \alpha, t)$, alors : $\frac{d}{dt}\langle \alpha_i(t)\rangle_{\alpha_0} = -\sum_{j=1}^{n} G_{ij} \langle \alpha_j(t)\rangle_{\alpha_0}$
$\Rightarrow \langle \alpha(t)\rangle_{\alpha_0} = \exp(-G \cdot t) \cdot \alpha_0$
Conclusion : $L = L^t$ matrice symétrique

Remarque : – réciprocité de Onsager : – la preuve se fait en utilisant la microréversibilité
i) $\langle \alpha_i(0)\,\alpha_j(t)\rangle = \int d\alpha_0\, d\alpha\, W(\alpha_0 0 | \alpha t)\, \alpha_{0i}\, \alpha_j = \int d\alpha_0\, W(\alpha_0)\, \alpha_{0i} \int d\alpha\, P(\alpha_0, 0 | \alpha t)\, \alpha_j \overset{iv)}{=} (S^{-1})_{ij} - t \sum_k G_{jk} (S^{-1})_{ki} = (S^{-1})_{ij} - t \cdot (G S^{-1})_{ji}$
ii) $\langle \alpha_i(0)\,\alpha_j(t)\rangle = \langle \alpha_j(0)\, \alpha_i(t)\rangle = (S^{-1})_{ji} - t \cdot (G S^{-1})_{ij}$
i) et ii) $\Rightarrow (G \cdot S^{-1})_{ij} = (G \cdot S^{-1})_{ji} \Rightarrow L = L^t$ #
– effet Peltier / Seebeck : – application du principe de réciprocité de Onsager. Soit $\Sigma = \Sigma_1 \cup \Sigma_2$, fermé, variables $(U_i, Q_i) \to (T_i, \phi_i)$, $i = 1, 2$.
i) trouver S : $dU_i = T \cdot dS_i + \phi_i\, dQ_i \Rightarrow dS_i = \beta_i dU_i - \beta_i \phi_i\, dQ_i$, $\beta_i = 1/T_i \Rightarrow dS = dS_1 + dS_2 = (\beta_1 - \beta_2)\, dU_1 - (\beta_1 \phi_1 - \beta_2 \phi_2)\, dQ_1$
ii) trouver les forces X_i : $X_1 = dS/dU_1 = \beta_1 - \beta_2$; $X_2 = dS/dQ_1 = \beta_2 \phi_2 - \beta_1 \phi_1$
iii) éqn. mvt : $\frac{d\alpha(t)}{dt} = L \cdot X(t) \Rightarrow \dot{U}_1 = L_{11} \cdot (\beta_1 - \beta_2) + L_{12} \cdot (\beta_2 \phi_2 - \beta_1 \phi_1)$ (1) ; $\dot{Q}_1 = L_{21} \cdot (\beta_1 - \beta_2) + L_{22}\, (\beta_2 \phi_2 - \beta_1 \phi_1)$ (2)
a) effet Seebeck : non-éq., perturbation : $\dot{Q}_1 = 0$; $\beta_1 \neq \beta_2$; $\beta_1 - \beta_2 = \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \simeq \Delta T / T^2_{éq.}$; $\beta_2 \phi_2 - \beta_1 \phi_1 \simeq -\frac{1}{T_{éq.}} \cdot \Delta\phi$; $\phi_{éq.} = 0 \overset{(2)}{\Longrightarrow} \Delta\phi = A \cdot \Delta T$; $A = -\frac{L_{21}}{L_{22} \cdot T}$
b) effet Peltier : non-éq. : $\Delta\phi = \phi_2 - \phi_1$; $T_1 = T_2$; $\dot{Q}_1 = 0$; $\dot{U}_1 \neq 0 \Rightarrow \dot{U}_1 / \dot{Q}_1 = L_{12}/L_{22} = \Pi$
Relation de Onsager $L_{12} = L_{21} \Rightarrow A = -1/T \cdot \Pi$

Définition : – théorie de la réponse linéaire : – soit Σ le système, A une observable du système Σ ; B une observable du système ; $f(t) = f(t)^*$ quelconque, alors la théorie de la réponse linéaire caractérise l'effet linéaire du système du à une perturbation :
1) $t \leq t_0$: Σ ; H_Σ ; $\rho_0 = 1/Z \cdot \exp(-\beta H_\Sigma)$; $\langle A \rangle = \langle A \rangle_0 = Tr(\rho_0 A)$
2) $t > t_0$: $H_I(t) = -B \cdot f(t)$; $H(t) = H_\Sigma + H_I(t)$; $\langle A \rangle(t) = \langle A \rangle_0 + \int dt'\, \chi_{AB}(t, t')\, f(t') + O(f^2)$; χ = fct. de réponse du système

Exemples – réponse linéaire :
1) Spins sur réseau : $\sigma_i = (\sigma_{ix}, \sigma_{iy}, \sigma_{iz})$; $H_\Sigma = -\sum_{i<j}^{N} J_{ij}\, \underline{\sigma_i} \cdot \underline{\sigma_j}$; $t = t_0$: $\rho_0 = \frac{1}{Z} \cdot e^{-\beta H_\Sigma}$; $Z = Tr(e^{-\beta H_\Sigma})$. En $t > 0$ on enclanche un champ magnétique $\underline{B}(t) \Rightarrow H_I(t) = -\mu \cdot \underline{M} \cdot \underline{B}(t)$; $\underline{M} = \sum_{i=1}^{N} \underline{\sigma_i}$; $H(t) = H_\Sigma + H_I(t) \Rightarrow \langle M_r \rangle(t) = \langle M_r \rangle_{éq.} + \sum_{s=1}^{3} \int dt'\, \chi_{rs}(t, t')\, B_s(t') + O(B^2)$
Avec un champ inhomogène : $H_I(t) = -\mu \sum_{j=1}^{N} \underline{\sigma_j} \cdot \underline{B}(j, t)$; $\langle M_r \rangle(t) = \langle M_r \rangle_{éq.} + \sum_{s=1}^{3} \sum_{j=1}^{N} \int dt'\, \chi_{rs}(i, t; j, t')\, B_s(j, t') + O(B^2)$
2) e^- jellium : $Ne^- \in V$; C.B. périodiques ; $t = t_0$: $H_\Sigma = \sum_{i=1}^{N} |p_i|^2/2m + \sum_{i<j}^{N} V(r_i - r_j)$; $t > t_0$: enclanche $E(\underline{x}, t)$ l'hamiltonien dipolaire d'intéraction $H_I(t) = e \cdot \sum_{i=1}^{N} \underline{r_i} \cdot \underline{E}(r_i, t)$; $H_\Sigma(t) = H_\Sigma + H_I(t)$; observable $A = \underline{j}(x) = e/2 \sum_{i=1}^{N} (\delta(\underline{x} - \underline{r_i})\, \underline{V_i} + \underline{V_i}\, \delta(\underline{x} - \underline{r_i}))$, alors : $\langle j_r(x, t)\rangle = \langle j_r \rangle_{éq.} + \sum_{s=1}^{3} \int_V dx'\, dt'\, \sigma_{rs}(\underline{x}, t; \underline{x}', t')\, E_s(\underline{x}', t')$

Propriétés : – fonction de réponse du système $\chi_{AB}(t, t')$:
1) $\chi_{AB}(t, t') = \chi_{AB}(t - t')$: homogénéité du temps
2) $\chi_{AB}(t, t') = 0$ $\forall t < t'$: causalité
$\Rightarrow \langle A \rangle(t) = \langle A \rangle_0 + \int_{\mathbb{R}} dt'\, \chi_{AB}(t - t')\, f(t') = \langle A \rangle_0 + \int_{\mathbb{R}} dt'\, \chi(t')\, f(t - t')$; $\chi_{AB}(t) = 0$ $\forall t < t_0$; $f(t) = 0$ $\forall t < t_0$
3) dissipation : dès que $f(t) = 0$, alors $\langle A \rangle(t) \xrightarrow{t \to \infty} \langle A \rangle_0$, donc $\chi(t) \downarrow 0$ et on peut faire l'hypothèse raisonnable $\int_0^\infty dt\, |\chi(t)| < \infty$ donc la transformée de Fourier existe et est holomorphe dans $\mathbb{C}^+$: $\tilde{\chi}(\omega) = \int_{\mathbb{R}} dt\, \chi(t)\, e^{i\omega t} = \int_0^\infty dt\, \chi(t)\, e^{i\omega t} \Rightarrow \tilde{\chi}(\omega + i\varepsilon) = \int_0^\infty dt\, \chi(t)\, e^{i(\omega + i\varepsilon)t}$
– relation de la fct. de réponse à la dissipation d'énergie ds le système : – soit $A = B$, alors on étudie $\chi_{AA}(t)$, i.e. la perturbation est liée à l'observable à étudier, soit $f(t) = 1/2 \cdot e^{\varepsilon t}(f_0 e^{-i\omega t} + f_0^* e^{i\omega t})$, $\varepsilon > 0$ (1), alors : $\langle A \rangle(t) = \langle A \rangle_0 + \int_{\mathbb{R}} dt'\, f(t - t')\, \chi(t') = \ldots = \langle A_0 \rangle + Re(f_0\, e^{-i(\omega + i\varepsilon)t}\, \tilde{\chi}(\omega + i\varepsilon))$ (2), soit $H(t) = H_\Sigma + H_I(t)$, $H_I(t) = -A \cdot f(t)$, soit $\mathcal{E}(t) = Tr(\rho(t) \cdot H(t))$ l'énergie totale du système, alors en tenant compte de $Tr(AB) = Tr(BA)$ et de $\frac{d\rho}{dt}(t) = -i\hbar\, [H(t), \rho(t)]$ on a : $\frac{d\mathcal{E}(t)}{dt} = -\frac{df(t)}{dt} \cdot \langle A \rangle(t)$ (3). En insérant (1) et (2) dans (3) et en faisant la moyenne sur 1 période $1/T \int_0^T dt$; $T = 2\pi/\omega$; on obtient : $\frac{d\mathcal{E}(t)}{dt} = \lim_{\varepsilon \to 0} \omega \cdot \frac{1}{2} |f_0|^2 \cdot Im(\tilde{\chi}_{AA}(\omega + i\varepsilon)) > 0$ car le système est dissipatif $\Rightarrow Im(\tilde{\chi}_{AA}(\omega + i\varepsilon)) > 0$. Grâce aux relations de Kramers-Kronig cette dernière équation permet d'obtenir $\tilde{\chi}_2(\omega)$, donc $\tilde{\chi}_1(\omega)$ si $\tilde{\chi}(\omega) = \tilde{\chi}_1(\omega) + i \cdot \tilde{\chi}_2(\omega)$.

Définition : – relations de Kramers-Kronig : – soit $\tilde{\chi}(\omega) = \tilde{\chi}_1(\omega) + i \cdot \tilde{\chi}_2(\omega)$, alors : $\tilde{\chi}_1(\omega) = 1/\pi\, ⨍ d\omega'\, \frac{\tilde{\chi}_2(\omega')}{\omega' - \omega}$; $\tilde{\chi}_1(\omega) = -1/\pi\, ⨍ d\omega'\, \frac{\tilde{\chi}_1(\omega')}{\omega' - \omega}$

Remarque : – théorie perturb. non stationnaire : – soit $U_0(t) = \exp(-it/\hbar\, H)$; $H(t) = H + H_I(t)$; $U_I(t, t_0) = U_0(t)^*\, U(t, t_0)\, U_0(t_0)$; $\rho(t) = U(t, t_0)\, \rho_0\, U(t, t_0)^*$; $i\hbar\, d/dt\, U(t, t_0) = H(t)\, U(t, t_0)$; $H_I^0(t) = U_0(t)^*\, H_I(t)\, U_0(t)$, alors $i\hbar\, d/dt\, U_I(t, t_0) = H_I^0(t)\, U_I(t, t_0) \overset{\int dt}{\Longrightarrow} U_I(t, t_0) = \mathbb{1} - i/\hbar \int_{t_0}^{t} dt_1\, H_I^0(t_1) + O(f^2) \Rightarrow$
$U(t, t_0) = U_0(t - t_0) - i/\hbar \int_{t_0}^{t} dt'\, U_0(t - t')\, H_I(t')\, U_0(t' - t_0)$
– fonction de réponse du système $\chi_{AB}(t)$: – à l'ordre linéaire en $f(t)$: $\rho(t) = \rho_0 + i/\hbar \int_{t_0}^{t} dt'\, f(t')\, [B^0(t' - t) ; \rho_0] + O(f^2)$; $H(t) = H - B \cdot f(t)$; $H_I(t) = -B \cdot f(t)$; alors en introduisant $\rho(t)$ dans $\langle A \rangle(t)$ et par identification avec $\langle A \rangle(t) = \langle A \rangle_0 + \int dt'\, \chi_{AB}(t' - t)\, f(t')$ on obtient :
$\chi_{AB}(t) = \{\, i/\hbar\, Tr([B, \rho_0]\, A^0(t))$; $t > 0$; 0 sinon ; $A^0(t) = U_0^*(t)\, A\, U_0(t)$.

<u>Définition</u>: – <u>corrélations temporelles à l'équilibre</u>: – soit $\rho_0 = 1/Z\, e^{-\beta H}$, soit A, B deux observables, alors les corrélations temporelles à l'éq. sont définies par: $G_{AB}(t) = 1/2\, \mathrm{Tr}\left(\rho_0\, (A \cdot B^0(t) + B^0(t) A)\right) = \langle A \cdot B^0(t) \rangle$.

<u>Théorème</u>: – <u>fluctuation-dissipation</u>: – soit $\tilde{G}_{AB}(\omega) = \int dt\, e^{i\omega t} G_{AB}(t)$, alors: $\lim_{\varepsilon \to 0} \frac{1}{2i}\left(\tilde{\chi}_{BA}(\omega + i\varepsilon) - \tilde{\chi}^*_{AB}(\omega + i\varepsilon)\right) = \frac{1}{\hbar}\, \mathrm{th}\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) \cdot \tilde{G}_{AB}(\omega)$.

<u>Remarque</u>: – <u>fluctuation-dissipation</u>: – la dissipation est dans le terme de gauche, la fluctuation dans les corrélations temporelles $\tilde{G}_{AB}(\omega)$ de droite. Preuve:

i) $\chi_{AB}(t) = i/\hbar\, \Sigma_n \langle n| [B, \rho_0] \cdot \mathbb{1} \cdot A^0(t) |n\rangle = \ldots = i/\hbar\, \Sigma_{nm} \langle n|B|m\rangle\langle m|A|n\rangle e^{-it\omega_{nm}} e^{-\beta E_n}/Z \left(e^{\beta\hbar\omega_{nm}} - 1\right)$, $t > 0$; $\omega_{nm} = (E_n - E_m)/\hbar$

ii) $\tilde{\chi}_{AB}(\omega + i\varepsilon) = \int_{\mathbb{R}} dt\, \chi_{AB}(t)\, e^{i(\omega + i\varepsilon) \cdot t} = \ldots \longrightarrow \tilde{\chi}_{BA}(\omega + i\varepsilon) = \ldots$; $\tilde{\chi}^*_{AB}(\omega + i\varepsilon) = \ldots \longrightarrow \lim_{\varepsilon \to 0} \frac{1}{2i}\left(\tilde{\chi}_{AB}(\omega + i\varepsilon) - \tilde{\chi}^*_{AB}(\omega + i\varepsilon)\right) = \pi/\hbar \cdot (e^{\beta\hbar\omega} - 1)$ $\cdot \Sigma_{nm} \langle n|A|m\rangle\langle m|B|n\rangle\, e^{-\beta E_n}/Z \cdot \delta(\omega - \omega_{nm})$; avec $\lim_{\varepsilon \to 0} \varepsilon/((\omega - \omega_{nm})^2 + \varepsilon^2) = \pi \cdot \delta(\omega - \omega_{nm})$.

iii) $G_{AB}(t) = 1/2\, \mathrm{Tr}\left(\rho_0 (A B^0(t) + B^0(t) A)\right) = \ldots = \Sigma_{nm}\, e^{-\beta E_n}/Z \cdot \langle n|A|m\rangle\langle m|B|n\rangle\, e^{-i\omega_{nm} t} \cdot 1/2 \left(1 + e^{\beta\hbar\omega_{nm} t}\right)$; avec: $\begin{smallmatrix} n \to m \\ m \to n \end{smallmatrix}$; $e^{-\beta E_m} = e^{-\beta E_n} e^{\beta\hbar\omega_{nm}}$

iv) $\tilde{G}_{AB}(t) = \int_{\mathbb{R}} dt\, e^{i\omega t} G_{AB}(t) = \ldots = (1 + e^{\beta\hbar\omega}) \cdot \pi \cdot \Sigma_{nm}\, e^{-\beta E_n}/Z\, \langle n|A|m\rangle\langle m|B|n\rangle\, \delta(\omega - \omega_{nm})$; $\int dt\, e^{i(\omega - \omega_{nm})t} = 2\pi\, \delta(\omega - \omega_{nm})$

v) divise $\tilde{G}_{AB}(t)$ par ii) et achève la preuve $\#$.

<u>Définition</u>: – <u>opérateur de renversement du temps en M.Q.</u>: – on veut que $K^* q K = q$; $K^* p K = -p$; $K^* s K = -s$; soit T l'opérateur de conjugaison complexe, $\exp(-i\pi S_y)$ l'opérateur de rotation autour de l'axe $\hat{e}_y$, alors: $K = e^{-i\pi S_y} T$.

<u>Théorème</u>: – <u>symétrie de la fct. de réponse</u>: $\tilde{\chi}_{AB}(\omega) = \tilde{\chi}_{BA}(\omega)$

<u>Remarque</u>: – <u>symétrie de la fonction de réponse</u>: preuve: soit $\rho_0 = e^{-\beta H}/\mathrm{Tr}(e^{-\beta H})$; $B(t) = e^{itH/\hbar} B e^{-itH/\hbar}$

i) grâce à la stationnarité de l'état d'équilibre: $G_{AB}(t) = 1/2\, \mathrm{Tr}\left(\rho_0 (AB(t) + B(t)A)\right) = \ldots = 1/2\, \mathrm{Tr}\left(\rho_0 (A(-t)B + BA(-t))\right) = G_{BA}(-t)$

ii) $\tilde{G}_{AB}(\omega) = \int dt\, e^{i\omega t} G_{AB}(t) \implies \tilde{G}_{AB}(\omega) = \tilde{G}_{AB}(-\omega)^* \overset{i)}{=} \tilde{G}_{BA}(-\omega)$

iii) symétrie de la fonction de réponse: soit $\varepsilon_A, \varepsilon_B = \pm 1$ les parités de A, B t.q. $T^* B T = \varepsilon_B B$; $T^* A T = \varepsilon_A A$; avec: $T^* \rho_0 T = \rho_0$; $T^* e^{-itH/\hbar} T = e^{itH/\hbar}$:
$G_{AB}(t) = 1/2\, \mathrm{Tr}\left(T \rho_0 T^* T (A T^* T B(t) + B(t) T^* T A) T^*\right) = \ldots = \varepsilon_A \cdot \varepsilon_B \cdot G_{AB}(-t) \implies \tilde{G}_{AB}(\omega) = \varepsilon_A \varepsilon_B\, \tilde{G}_{AB}(-\omega) \overset{ii)}{\implies} \tilde{G}_{AB}(\omega) = \varepsilon_A \varepsilon_B\, \tilde{G}_{BA}(\omega)$

iv) fonction de réponse: $\lim_{\varepsilon \to 0} \frac{1}{2i}\left(\tilde{\chi}_{BA}(\omega + i\varepsilon) - \tilde{\chi}^*_{AB}(\omega + i\varepsilon)\right) = 1/\hbar\, \mathrm{th}(\beta\hbar\omega/2)\, \tilde{G}_{AB}(\omega)$; avec $\varepsilon_A \varepsilon_B = 1$ on obtient par iii): $\tilde{\chi}_{BA}(\omega) - \tilde{\chi}_{AB}(\omega)^* = \tilde{\chi}_{AB}(\omega) - \tilde{\chi}^*_{BA}(\omega)$
$\iff \mathrm{Re}\, \tilde{\chi}_{AB}(\omega) = \mathrm{Re}\, \tilde{\chi}_{BA}(\omega)$; et avec Kramers-Kronig $\implies \tilde{\chi}_{AB}(\omega) = \tilde{\chi}_{BA}(\omega)$ $\#$.

<u>Définition</u>: – <u>formules de Kubo</u>: $\chi_{AB}(t) = \int_0^\beta d\tau \left\langle \frac{d}{ds} B(s)\Big|_{s = -i\hbar\tau}, A(t) \right\rangle_{\rho_0}$

<u>Remarque</u>: – <u>formules de Kubo</u>: preuve: soit $\tau = it/\hbar$, alors:

i) $B(t) = e^{itH/\hbar} B e^{-itH/\hbar} \iff B(-i\hbar\tau) = e^{\tau H} B e^{-\tau H} \implies \int_0^\beta d\tau \frac{d}{d\tau} B(-i\hbar\tau) = B(-i\hbar\tau)\Big|_0^\beta = e^{\beta H} B e^{-\beta H} - B$

ii) multiplie à gauche par $e^{-\beta H}/Z = \rho_0 \implies \rho_0 \int_0^\beta d\tau \frac{d}{d\tau} B(-i\hbar\tau) = [B, \rho_0]$

iii) chgt. de variables $s = -i\hbar\tau$; $\frac{d}{ds} = -\frac{1}{i\hbar}\frac{d}{d\tau} \implies \rho_0 \int_0^\beta d\tau \frac{d}{ds} B(s)\Big|_{s = -i\hbar\tau} = i/\hbar\, [B, \rho_0]$

iv) applique sur l'observable $A(t)$: $\rho_0 \int_0^\beta d\tau \frac{d}{ds} B(s)\Big|_{s = \ldots} A(t) = i/\hbar\, [B, \rho_0]\, A(t)$

v) prend la trace ; en se rappelant que $\chi_{AB}(t) = i/\hbar\, \mathrm{Tr}\left([B, \rho_0] A(t)\right)$: $\int_0^\beta d\tau\, \mathrm{Tr}\left(\rho_0 \frac{d}{ds} B(s)\Big|_{s = -i\hbar\tau} A(t)\right) = \chi_{AB}(t) \longrightarrow \#$

– <u>conductivité électrique et formule de Kubo</u>: – soit $H_I(t) = -\underline{D} \cdot \underline{E}(t)$; $\underline{D} = \Sigma_{n=1}^N e_n \cdot q_n$; $\underline{J} = \Sigma_{n=1}^N e_n \cdot \dot{v}_n$; $\dot{v}_n = \dot{q}_n$; N le nb. d'e^-, alors la conductivité électrique est définie par: $J^i(t) = \int dt'\, \sigma^{ik}(t - t')\, E^k(t')$. Pour appliquer la formule de Kubo, on a: $f(t) = E(t)$; $B = \underline{D}$; $A = J$; et on remarque que $\frac{dD}{dt} = J$, i.e. $\frac{dB}{ds} = A$, alors: $\sigma^{ik}(t) = \int_0^\beta d\tau \langle J^i(-i\hbar\tau) J^k(t) \rangle_{\rho_0}$: la conductivité s'exprime par les corrélations courant-courant. Limite classique: $\hbar \to 0 \implies \sigma^{ik}(t) = \beta \cdot \langle J^i(0) J^k(t) \rangle_{\text{éq.}}$

PHYSIQUE STATISTIQUE II

I. MOUVEMENT BROWNIEN

(1) <u>Théorie d'Einstein</u>
(a) Marche aléatoire
(b) Limite du continu : équation de diffusion
(c) Constante de diffusion et relation d'Einstein
(d) Marche aléatoire asymétrique - Equation de Smoluchowski
(e) Particule avec friction et force harmonique

(2) <u>Théorie de Langevin</u>
(a) Force aléatoire et équation de Langevin
(b) Fluctuations temporelles des vitesses
(c) Fluctuations temporelles de la position

II. PROCESSUS STOCHASTIQUES

(1) <u>Propriétés générales</u>
(a) Probabilité absolues et conditionnelles
(c) La mécanique comme processus stochastique

(2) <u>Processus markoviens</u>
(a) Définition
(b) Exemples : processus déterministe, mouvement brownien
(c) Equation de Chapman-Kolmagorov
(d) Processus stationnaire et faiblement stationnaire

(3) <u>Processus gaussiens</u>
(a) Définition et propriétés générales
(b) Moments des processus gaussiens
(c) Théorème de Doob

III. PROCESSUS MARKOVIENS DIFFUSIFS-EQUATION DE FOKKER-PLANK

(a) Dérivation de l'équation de Fokker-Plank
(b) Mouvement brownien d'Einstein : processus de Wiener
(c) Intégrale de chemin
(d) Mouvement brownien de Langevin : bruit blanc et processus d'Ornstein-Uhlenbeck
(e) Equation de Fokker-Plank à plusieurs variables - Equation de Kramers

IV. EQUATIONS MAITRESSES

(a) Dérivation de l'équation maîtresse
(b) Applications : marche aléatoire en temps continu, désintégration, réaction chimique, distribution de photons
(c) L'équilibre détaillé
(d) L'algorithme de Métropolis
(e) Le théorème "H"
(f) Microréversibilité
(g) Thm. de Onsager

V. THEORIE DE LA REPONSE LINEAIRE

(a) Réponse d'un système de spins à un champ extérieur
(b) Propriétés de la fonction de réponse - Analyticité et causalité - Relation avec la dissipation d'énergie
(c) Forme explicite de la fonction de réponse
(d) Formule de Kubo pour la conductivité électrique
(e) Théorème de fluctuation-dissipation et applications.

OUVRAGES

- N.G. van Kampen : « Stochastic processes in physics and chemistry », North-Holland (1981)

- Ed. Nelson Wax : « Selected papers on noise and stochastic processes », Dover publications (1954)

- M. Kac, J. Logan : « Fluctuations » in « Studies in statistical mechanics », Vol.VIII, Eds.E, Montroll and J.L. Lebowitz, North-Holland (1979)

- E. Nelson : « Dynamical theories of brownian motion », Princeton University Press (1967)

- H. Haken : « Synergetics », Springer (1977)

- R. Kubo, M. Toda, N. Hashitsume : « Statistical physics II », Springer (1985)

- H. Risken : « The Fokker-Planck equation », Springer (1984)

- H.J. Kreuzer : « Non equilibrium Thermodynamics and it Statistical Foundations », Clarendon Press, Oxford (1981)

- G. Wannier : « Statistical Physics », part III, J. Wiley (1966)

- L.E. Reichl : « A modern Course in Statistical Physics », Chaps 5-8 and 13-16, Univ. of Texas Press, Austin (1980)

- P. Résibois, M. de Leener : « Classical Kinetic Theory of Fluids », J. Wiley (1977)

- K. Huang : « Statistical Mechanics », Chaps 3-6, J. Wiley (1963)

§ 3. Theorie der Diffusion kleiner suspendierter Kugeln. [11]

In einer Flüssigkeit seien suspendierte Teilchen regellos verteilt. Wir wollen den dynamischen Gleichgewichtszustand derselben untersuchen unter der Voraussetzung, daß auf die einzelnen Teilchen eine Kraft K wirkt, welche vom Orte, nicht aber von der Zeit abhängt. Der Einfachheit halber werde angenommen, daß die Kraft überall die Richtung der X-Achse habe.

Es sei ν die Anzahl der suspendierten Teilchen pro Volumeneinheit, so ist im Falle des thermodynamischen Gleichgewichtes ν eine solche Funktion von x, daß für eine beliebige virtuelle Verrückung δx der suspendierten Substanz die Variation der freien Energie verschwindet. Man hat also:

$$\delta F = \delta E - T \delta S = 0. \qquad [12]$$

Es werde angenommen, daß die Flüssigkeit senkrecht zur X-Achse den Querschnitt 1 habe und durch die Ebenen $x = 0$ und $x = l$ begrenzt sei. Man hat dann:

$$\delta E = -\int_0^l K \nu \, \delta x \, d x$$

und

$$\delta S = \int_0^l R \frac{\nu}{N} \frac{\partial \delta x}{\partial x} d x = -\frac{R}{N} \int_0^l \frac{\partial \nu}{\partial x} \delta x \, d x. \qquad [13]$$

Die gesuchte Gleichgewichtsbedingung ist also:

$$(1) \qquad -K \nu + \frac{R T}{N} \frac{\partial \nu}{\partial x} = 0$$

oder

$$K \nu - \frac{\partial p}{\partial x} = 0.$$

Die letzte Gleichung sagt aus, daß der Kraft K durch osmotische Druckkräfte das Gleichgewicht geleistet wird.

Die Gleichung (1) benutzen wir, um den Diffusionskoeffizienten der suspendierten Substanz zu ermitteln. Wir können den eben betrachteten dynamischen Gleichgewichtszustand als

die Superposition zweier in umgekehrtem Sinne verlaufender
[14] Prozesse auffassen, nämlich

1. einer Bewegung der suspendierten Substanz unter der Wirkung der auf jedes einzelne suspendierte Teilchen wirkenden Kraft K,

2. eines Diffusionsvorganges, welcher als Folge der ungeordneten Bewegungen der Teilchen infolge der Molekularbewegung der Wärme aufzufassen ist.

Haben die suspendierten Teilchen Kugelform (Kugelradius P) und besitzt die Flüssigkeit den Reibungskoeffizienten k, so erteilt die Kraft K dem einzelnen Teilchen die Geschwindigkeit[1])

$$\frac{K}{6 \pi k P},$$

und es treten durch die Querschnittseinheit pro Zeiteinheit

$$\frac{\nu K}{6 \pi k P}$$

Teilchen hindurch.

Bezeichnet ferner D den Diffusionskoeffizienten der suspendierten Substanz und μ die Masse eines Teilchens, so treten pro Zeiteinheit infolge der Diffusion

$$-D \frac{\partial (\mu \nu)}{\partial x} \text{ Gramm}$$

oder

$$-D \frac{\partial \nu}{\partial x}$$

Teilchen durch die Querschnittseinheit. Da dynamisches Gleichgewicht herrschen soll, so muß sein:

$$(2) \qquad \frac{\nu K}{6 \pi k P} - D \frac{\partial \nu}{\partial x} = 0.$$

Aus den beiden für das dynamische Gleichgewicht gefundenen Bedingungen (1) und (2) kann man den Diffusionskoeffizienten berechnen. Man erhält:

$$D = \frac{R T}{N} \frac{1}{6 \pi k P}.$$

Der Diffusionskoeffizient der suspendierten Substanz hängt also

1) Vgl. z. B. G. Kirchhoff, Vorlesungen über Mechanik, 26. Vor-
[15] lesung § 4.

außer von universellen Konstanten und der absoluten Temperatur nur vom Reibungskoeffizienten der Flüssigkeit und von der Größe der suspendierten Teilchen ab.

§ 4. Über die ungeordnete Bewegung von in einer Flüssigkeit suspendierten Teilchen und deren Beziehung zur Diffusion.

Wir gehen nun dazu über, die ungeordneten Bewegungen genauer zu untersuchen, welche, von der Molekularbewegung der Wärme hervorgerufen, Anlaß zu der im letzten Paragraphen untersuchten Diffusion geben.

Es muß offenbar angenommen werden, daß jedes einzelne Teilchen eine Bewegung ausführe, welche unabhängig ist von der Bewegung aller anderen Teilchen; es werden auch die Bewegungen eines und desselben Teilchens in verschiedenen Zeitintervallen als voneinander unabhängige Vorgänge aufzufassen sein, solange wir diese Zeitintervalle nicht zu klein gewählt denken.

Wir führen ein Zeitintervall τ in die Betrachtung ein, welches sehr klein sei gegen die beobachtbaren Zeitintervalle, aber doch so groß, daß die in zwei aufeinanderfolgenden Zeitintervallen τ von einem Teilchen ausgeführten Bewegungen als voneinander unabhängige Ereignisse aufzufassen sind. [16]

Seien nun in einer Flüssigkeit im ganzen n suspendierte Teilchen vorhanden. In einem Zeitintervall τ werden sich die X-Koordinaten der einzelnen Teilchen um Δ vergrößern, wobei Δ für jedes Teilchen einen anderen (positiven oder negativen) Wert hat. Es wird für Δ ein gewisses Häufigkeitsgesetz gelten; die Anzahl dn der Teilchen, welche in dem Zeitintervall τ eine Verschiebung erfahren, welche zwischen Δ und $\Delta + d\Delta$ liegt, wird durch eine Gleichung von der Form

$$dn = n\,\varphi(\Delta)\,d\Delta$$

ausdrückbar sein, wobei

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\Delta)\,d\Delta = 1$$

und φ nur für sehr kleine Werte von Δ von Null verschieden ist und die Bedingung

$$\varphi(\Delta) = \varphi(-\Delta)$$

erfüllt.

Wir untersuchen nun, wie der Diffusionskoeffizient von φ abhängt, wobei wir uns wieder auf den Fall beschränken, daß die Anzahl ν der Teilchen pro Volumeneinheit nur von x und t abhängt.

Es sei $\nu = f(x, t)$ die Anzahl der Teilchen pro Volumeneinheit, wir berechnen die Verteilung der Teilchen zur Zeit $t + \tau$ aus deren Verteilung zur Zeit t. Aus der Definition der Funktion $\varphi(\Delta)$ ergibt sich leicht die Anzahl der Teilchen, welche sich zur Zeit $t + \tau$ zwischen zwei zur X-Achse senkrechten Ebenen mit den Abszissen x und $x + dx$ befinden. Man erhält:

[17] $$f(x, t + \tau)\,dx = dx \cdot \int_{\Delta=-\infty}^{\Delta=+\infty} f(x + \Delta)\,\varphi(\Delta)\,d\Delta\,.$$

Nun können wir aber, da τ sehr klein ist, setzen:

$$f(x, t + \tau) = f(x, t) + \tau \frac{\partial f}{\partial t}\,.$$

Ferner entwickeln wir $f(x + \Delta, t)$ nach Potenzen von Δ:

$$f(x + \Delta, t) = f(x, t) + \Delta \frac{\partial f(x, t)}{\partial x} + \frac{\Delta^2}{2!}\frac{\partial^2 f(x, t)}{\partial x^2} \ldots \text{ in inf.}$$

Diese Entwicklung können wir unter dem Integral vornehmen, da zu letzterem nur sehr kleine Werte von Δ etwas beitragen. Wir erhalten:

$$f + \frac{\partial f}{\partial t} \cdot \tau = f \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\Delta)\,d\Delta + \frac{\partial f}{\partial x}\int_{-\infty}^{+\infty} \Delta\,\varphi(\Delta)\,d\Delta$$
$$+ \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Delta^2}{2}\,\varphi(\Delta)\,d\Delta \ldots$$

Auf der rechten Seite verschwindet wegen $\varphi(x) = \varphi(-x)$ das zweite, vierte etc. Glied, während von dem ersten, dritten, fünften etc. Gliede jedes folgende gegen das vorhergehende sehr klein ist. Wir erhalten aus dieser Gleichung, indem wir berücksichtigen, daß

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\Delta)\,d\Delta = 1,$$

und indem wir

$$\frac{1}{\tau}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\Delta^2}{2}\varphi(\Delta)\,d\Delta = D$$

setzen und nur das erste und dritte Glied der rechten Seite berücksichtigen:

(1) $$\frac{\partial f}{\partial t} = D\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}.$$ [18]

Dies ist die bekannte Differentialgleichung der Diffusion, und man erkennt, daß D der Diffusionskoeffizient ist.

An diese Entwicklung läßt sich noch eine wichtige Überlegung anknüpfen. Wir haben angenommen, daß die einzelnen Teilchen alle auf dasselbe Koordinatensystem bezogen seien. Dies ist jedoch nicht nötig, da die Bewegungen der einzelnen Teilchen voneinander unabhängig sind. Wir wollen nun die Bewegung jedes Teilchens auf ein Koordinatensystem beziehen, dessen Ursprung mit der Lage des Schwerpunktes des betreffenden Teilchens zur Zeit $t = 0$ zusammenfällt, mit dem Unterschiede, daß jetzt $f(x, t)\,dx$ die Anzahl der Teilchen bedeutet, deren X-Koordinaten von der Zeit $t = 0$ bis zur Zeit $t = t$ um eine Größe *gewachsen* ist, welche zwischen x und $x + dx$ liegt. Auch in diesem Falle ändert sich also die Funktion f gemäß Gleichung (1). Ferner muß offenbar für $x \gtrless 0$ und $t = 0$

$$f(x, t) = 0 \quad \text{und} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} f(x, t)\,dx = n$$

sein. Das Problem, welches mit dem Problem der Diffusion von einem Punkte aus (unter Vernachlässigung der Wechselwirkung der diffundierenden Teilchen) übereinstimmt, ist nun mathematisch vollkommen bestimmt; seine Lösung ist:

$$f(x, t) = \frac{n}{\sqrt{4\pi D}}\,\frac{e^{-\frac{x^2}{4Dt}}}{\sqrt{t}}.$$

Die Häufigkeitsverteilung der in einer beliebigen Zeit t erfolgten Lagenänderungen ist also dieselbe wie die der zu-

[19] fälligen Fehler, was zu vermuten war. Von Bedeutung aber ist, wie die Konstante im Exponenten mit dem Diffusionskoeffizienten zusammenhängt. Wir berechnen nun mit Hilfe dieser Gleichung die Verrückung λ_x in Richtung der X-Achse, welche ein Teilchen im Mittel erfährt, oder — genauer ausgedrückt — die Wurzel aus dem arithmetischen Mittel der Quadrate der Verrückungen in Richtung der X-Achse; es ist:

$$\lambda_x = \sqrt{\overline{x^2}} = \sqrt{2Dt}.$$

Die mittlere Verschiebung ist also proportional der Quadratwurzel aus der Zeit. Man kann leicht zeigen, daß die Wurzel aus dem Mittelwert der Quadrate der *Gesamtverschiebungen* der Teilchen den Wert $\lambda_x\sqrt{3}$ besitzt.

§ 5. Formel für die mittlere Verschiebung suspendierter Teilchen. Eine neue Methode zur Bestimmung der wahren Größe der Atome.

In § 3 haben wir für den Diffusionskoeffizienten D eines in einer Flüssigkeit in Form von kleinen Kugeln vom Radius P suspendierten Stoffes den Wert gefunden:

$$D = \frac{RT}{N}\,\frac{1}{6\pi k P}.$$

Ferner fanden wir in § 4 für den Mittelwert der Verschiebungen der Teilchen in Richtung der X-Achse in der Zeit t:

$$\lambda_x = \sqrt{2Dt}.$$

Durch Eliminieren von D erhalten wir:

$$\lambda_x = \sqrt{t}\cdot\sqrt{\frac{RT}{N}\,\frac{1}{3\pi k P}}.$$

Diese Gleichung läßt erkennen, wie λ_x von T, k und P abhängen muß.

Wir wollen berechnen, wie groß λ_x für eine Sekunde ist, wenn N gemäß den Resultaten der kinetischen Gastheorie
[20] $6 \cdot 10^{23}$ gesetzt wird; es sei als Flüssigkeit Wasser von 17° C.
[21] gewählt ($k = 1{,}35 \cdot 10^{-2}$) und der Teilchendurchmesser sei
[22] 0,001 mm. Man erhält:

$$\lambda_x = 8 \cdot 10^{-5}\,\text{cm} = 0{,}8\ \text{Mikron}.$$

Die mittlere Verschiebung in 1 Min. wäre also ca. 6 Mikron.

Umgekehrt läßt sich die gefundene Beziehung zur Bestimmung von N benutzen. Man erhält:

$$N = \frac{t}{\lambda_x^2}\cdot\frac{RT}{3\pi k P}.$$

Möge es bald einem Forscher gelingen, die hier aufgeworfene, für die Theorie der Wärme wichtige Frage zu entscheiden! [23]

Bern, Mai 1905.

(Eingegangen 11. Mai 1905.)

SUR LA THÉORIE DU MOUVEMENT BROWNIEN.

(Langevin)

I. Le très grand intérêt théorique présenté par les phénomènes de mouvement brownien a été signalé par M. Gouy [1] : on doit à ce physicien d'avoir formulé nettement l'hypothèse qui voit dans ce mouvement continuel des particules en suspension dans un fluide un écho de l'agitation thermique moléculaire, et de l'avoir justifiée expérimentalement, au moins de manière qualitative, en montrant la parfaite permanence du mouvement brownien et son indifférence aux actions extérieures lorsque celles-ci ne modifient pas la température du milieu.

Une vérification quantitative de la théorie a été rendue possible par M. Einstein [2], qui a donné récemment une formule permettant de prévoir quel est, au bout d'un temps donné τ, le carré moyen $\overline{\Delta_x^2}$ du déplacement Δ_x d'une particule sphérique dans une direction donnée x par suite du mouvement brownien dans un liquide, en fonction du rayon a de la particule, de la viscosité μ du liquide et de la température absolue T. Cette formule est :

$$\overline{\Delta_x^2} = \frac{RT}{N}\frac{1}{3\pi\mu a}\tau. \tag{1}$$

où R est la constante des gaz parfaits relative à une molécule-gramme et N le nombre de molécules dans une molécule-gramme, nombre bien connu aujourd'hui et voisin de 8×10^{23}.

M. Smoluchowski [3] a tenté d'aborder le même problème par une méthode plus directe que celles employées par M. Einstein dans les deux démonstrations qu'il a données successivement de sa formule, et a obtenu pour $\overline{\Delta_x^2}$ une expression de même forme que (1), mais qui en diffère par le coefficient $\frac{64}{27}$.

II. J'ai pu constater tout d'abord qu'une application correcte de la méthode de M. Smoluchowski conduit à retrouver la formule de M. Einstein *exactement* et, de plus, qu'il est facile de donner, par une méthode toute différente, une démonstration infiniment plus simple.

Le point de départ est toujours le même : le théorème d'équipartition de l'énergie cinétique entre les divers degrés de liberté d'un système en équilibre thermique exige qu'une particule en suspension dans un fluide quelconque possède, dans la direction x, une énergie cinétique moyenne $\frac{RT}{2N}$ égale à celle d'une molécule gazeuse de nature quelconque, dans

---

(1) Gouy, *Journ. de Phys.*, 2ᵉ série, t. VII, 1888, p. 561; *Comptes rendus*, t. CIX, 1889, p. 102.

(2) A. Einstein, *Ann. d. Physik*, 4ᵉ série, t. XVII, 1905, p. 549; *Ann. d. Physik*, 4ᵉ série, t. XIX, 1906, p. 371.

(3) M. von Smoluchowski, *Ann. d. Physik*, 4ᵉ série, t. XXI, 1906, p. 756.

une direction donnée à la même température. Si $\xi = \frac{dx}{dt}$ est la vitesse à un instant donné de la particule dans la direction considérée, on a donc pour la moyenne étendue à un grand nombre de particules identiques de masse m

$$m\overline{\xi^2} = \frac{RT}{N}. \tag{2}$$

Une particule comme celle que nous considérons, grande par rapport à la distance moyenne des molécules du liquide, et se mouvant par rapport à celui-ci avec la vitesse ξ subit une résistance visqueuse égale à $-6\pi\mu a\xi$ d'après la formule de Stokes. En réalité, cette valeur n'est qu'une moyenne, et en raison de l'irrégularité des chocs des molécules environnantes, l'action du fluide sur la particule oscille autour de la valeur précédente, de sorte que l'équation du mouvement est, dans la direction x,

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = -6\pi\mu a\frac{dx}{dt} + X. \tag{3}$$

Sur la force complémentaire X nous savons qu'elle est indifféremment positive et négative, et sa grandeur est telle qu'elle maintient l'agitation de la particule que, sans elle, la résistance visqueuse finirait par arrêter.

L'équation (3), multipliée par x, peut s'écrire

$$\frac{m}{2}\frac{d^2x^2}{dt^2} = m\xi^2 - 3\pi\mu a\frac{dx^2}{dt} + Xx. \tag{4}$$

Si nous considérons un grand nombre de particules identiques et prenons la moyenne des équations (4) écrites pour chacune d'elles, la valeur moyenne du terme X x est évidemment nulle à cause de l'irrégularité des actions complémentaires X, et il vient, en posant $z = \frac{d\overline{x^2}}{dt}$.

$$\frac{m}{2}\frac{dz}{dt} + 3\pi\mu a z = \frac{RT}{N}.$$

La solution générale

$$z = \frac{RT}{N}\frac{1}{3\pi\mu a} + Ce^{-\frac{6\pi\mu a}{m}t}$$

prend la valeur constante du premier terme en *régime permanent* au bout d'un temps de l'ordre $\frac{m}{6\pi\mu a}$ ou 10^{-8} seconde environ pour les particules sur lesquelles le mouvement brownien est observable.

On a donc, en régime permanent d'agitation,

$$\frac{d\overline{x^2}}{dt} = \frac{RT}{N}\frac{1}{3\pi\mu a},$$

d'où, pour un intervalle de temps τ,

$$\overline{x^2} - \overline{x_0^2} = \frac{RT}{N}\frac{1}{3\pi\mu a}\tau.$$

Le déplacement Δ_x d'une particule est donné par

$$x = x_0 + \Delta_x,$$

et, comme ces déplacements sont indifféremment positifs et négatifs,

$$\overline{\Delta_x^2} = \overline{x^2} - \overline{x_0^2} = \frac{RT}{N}\frac{1}{3\pi\mu a}\tau;$$

d'où la formule (1).

III. Un premier essai de vérification expérimentale vient d'être fait par M. T. Svedberg [1], dont les résultats ne s'écartent de ceux fournis par la formule [1] que dans le rapport de 1 à 4 environ et s'approchent davantage de ceux calculés par la formule de M. Smoluchowski.

Les deux démonstrations nouvelles que j'ai obtenues de la formule de M. Einstein, en suivant pour l'une d'elles la marche amorcée par M. Smoluchowski, me paraissent écarter définitivement la modification proposée par ce dernier.

D'ailleurs, le fait que M. Svedberg ne mesure pas réellement la quantité $\overline{\Delta_x^2}$ qui figure dans la formule et l'incertitude sur le diamètre réel des granules ultramicroscopiques qu'il a observés appellent de nouvelles mesures faites de préférence sur des granules microscopiques de dimensions plus faciles à connaître exactement, et pour lesquels l'application de la formule de Stokes, qui néglige les effets d'inertie du liquide, est certainement plus légitime.

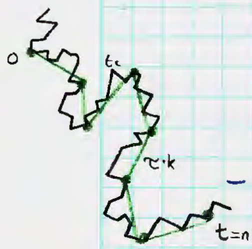
(9 mars 1908.)

I) MOUVEMENT BROWNIEN

Introduction : – approche macroscopique sur une échelle de temps "grande" (i.e. plusieurs processus microscopiques)
– physique statistique hors-équilibre (dynamique) ⟶ théorie des processus stochastiques (appliquer une théorie probabiliste à la dynamique) (s'applique à tous les phénomènes dont l'évolution déterministe n'est pas possible ; ex : bourse, évol. population ⟶ ∃ bcp. applic. ≠ physique)

1) THÉORIE DE EINSTEIN

Historique : – découverte du microscope (Leuvenhook 1632–1723 ; Ingerhause ~ 1780 ; Buffon) : observation du mouvement Brownien (contexte : déterminisme laplacien). Le nom du mvt brownien provient de Brown (1828–1829) : postule des lois

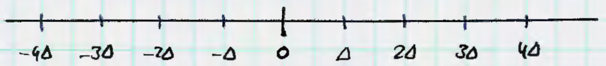


i) le mouvement est imprédictible, sans tangentes (≠ mécanique car ∄ tgte ⇒ ∄ vitesse ⇒ ∄ c.I.)
ii) le mvt. est d'autant plus erratique que : – la particule est petite
– la température élevée
– la viscosité est faible …
iii) le mvt. est indépendant de la particule (→ hyp. vitaliste détruite par cela)
iv) ce mouvement ne cesse jamais
– Einstein abandonne (1905) la mécanique pour une description probabiliste. La th. atomique n'était alors qu'une hypothèse. Mvt. Brownien = collisions avec les atomes. Soit t_c le temps de collision brownien, τ le temps de résol. de l'appareil d'observation, t l'intervale d'observation, alors l'hypothèse est :

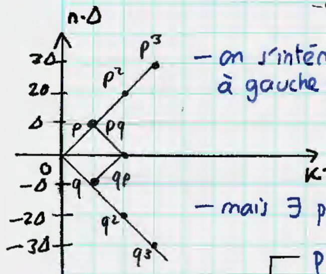
$$t_c \ll \tau \ll t$$

/ : observé (appareil)
/ : mvt. réel

Hypothèse : – tous les angles sont équiprobables au temps $k\cdot\tau$
→ ∄ mécanique, mais proba. uniq. : ∄ vitesse mais ∃ traject. ds esp. configuration
– on va considérer un réseau 1D : MARCHE ALÉATOIRE SUR UN RÉSEAU



p droite, q gauche } $p+q=1$ (probabilités)
marche symétrique : $p=q=1/2$



– on s'intéresse à la probabilité $P(\underbrace{0,0}_{\text{départ en 0 à } \tau=0} \mid \underbrace{n\Delta}_{\text{arrive en } n\Delta}, \underbrace{k\cdot\tau}_{\text{au temps } k\tau})$. Soit $\#g$, $\#d$ les nb. de sauts à gauche et à droite, alors :

$$\left.\begin{aligned} \#g+\#d &= k \quad (k\cdot\tau) \\ \#d-\#g &= n \quad (n\cdot\Delta) \end{aligned}\right\} \Rightarrow \left\{\begin{aligned} \#g &= \tfrac{1}{2}(k-n) \\ \#d &= \tfrac{1}{2}(k+n) \end{aligned}\right.$$

– mais ∃ plusieurs chemins possibles pour arriver en un point, on utilise la combinatoire et trouve :

$$p(n\Delta,k\cdot\tau) = p^{\#d}\cdot q^{\#g}\cdot\frac{k!}{\#d!\,\#g!} = p^{\frac{1}{2}(k+n)}\,q^{\frac{1}{2}(k-n)}\cdot\frac{k!}{\left(\frac{k-n}{2}\right)!\left(\frac{k+n}{2}\right)!} = \binom{k}{\#d}p^{\#d}q^{k-\#d}$$

– et :
$$\boxed{P(n\Delta,k\cdot\tau) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{\pi}\left(pe^{i\varphi}+qe^{-i\varphi}\right)^k e^{-in\varphi}\,d\varphi}$$

$$\left(pe^{i\varphi}+qe^{-i\varphi}\right)^k = \sum_{\ell=0}^{k} p^{\ell}q^{k-\ell}\frac{k!}{(k-\ell)!\,\ell!}\,e^{i\varphi(2\ell-k)}$$

$$= \sum_{\ell=0}^{k} p^{\ell}\cdot q^{k-\ell}\frac{k!}{(k-\ell)!\,\ell!}\;\underbrace{\frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{\pi}e^{i\varphi(2\ell-k-n)}\,d\varphi}_{=\,\delta_{2\ell-k,n}} \Rightarrow 2\ell-k=n \Rightarrow \ell=\frac{k+n}{2},\quad k-\ell=\frac{k-n}{2} \quad \#$$

– limite continue : fixe : $x=n\cdot\Delta$, $\Delta\to 0$, $n\to\infty$; fixe : $t=k\cdot\tau$, $\tau\to 0$, $k\to\infty$ } $\boxed{\dfrac{\Delta^2}{2\tau}=D}$ fixe

– mais ce que on n'observe n'est tjs pas la réalisation microscopique mais une idéalisation : $p=q=1/2$

$$\lim_{\substack{\Delta\to 0,\,n\to\infty\\ \tau\to 0\,;\,k\to\infty}}\frac{P(n\Delta,k\cdot\tau)}{\Delta} = \frac{1}{2\pi}\cdot\frac{1}{\sqrt{2D\tau}}\int_{-\pi}^{\pi}\underbrace{\left(p\cdot e^{i\varphi}+qe^{-i\varphi}\right)}_{=\cos\varphi\,;\;p=q=1/2}e^{-i\overbrace{\frac{x}{\sqrt{2D\tau}}}^{=n}\varphi}\,d\varphi \quad ; \quad \frac{\varphi}{\sqrt{\tau}}=\psi$$

($= 1/\Delta$; tout en fct. de τ ; passage à une densité)

$$= \frac{1}{2\pi}\cdot\frac{1}{\sqrt{2D}}\int_{-\pi/\sqrt{\tau}}^{\pi/\sqrt{\tau}}\exp\left(-ix\psi/\sqrt{2D}\right)\cdot\exp\left(-\frac{t}{\tau}\ln\cos(\sqrt{\tau}\psi)\right)d\psi$$

($= e^{\ln\cos\varphi}$)

– développement de Taylor limite (relation exacte)

$$f(x) = f(0) + x\cdot f'(0) + \frac{x^2}{2}f''(\theta\cdot x) \quad , \quad \theta\in[0,1]$$

$$\Rightarrow \ln\cos(\varphi) = -\frac{\varphi^2}{2}\cdot\frac{1}{\cos^2(\theta\varphi)} \quad , \quad \varphi=\sqrt{\tau}\psi$$

$$\ln\cos\varphi = \cancel{\ln(1)}^{\,0} + \varphi\cdot\frac{1}{\cos\varphi}\cdot\cancel{\sin\varphi}^{\,0}\Big|_{\varphi=0} + \frac{\varphi^2}{2}\,\frac{-1}{\cos^2(\theta\cdot\varphi)}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{\tau}\ln\cos(\sqrt{\tau}\psi) = -\frac{\psi^2}{2}\cdot\frac{1}{\cos^2(\theta\sqrt{\tau}\psi)} \underset{\tau\to 0}{\simeq} -\frac{\psi^2}{2}$$

$$P(x,t) = \lim_{\tau\to 0}\frac{P(n\Delta,k\tau)}{\Delta} = \frac{1}{2\pi\sqrt{2D}}\int_{\mathbb{R}}d\psi\,\exp\left(-\frac{ix\psi}{\sqrt{2D}}\right)\cdot\exp\left(-\frac{t}{2}\psi^2\right)$$

– avec : $\boxed{\int dy\, e^{-\frac{1}{2}ay^2}e^{-ixy} = \sqrt{\frac{2\pi}{a}}\,e^{-x^2/a}}$ on obtient :

$$\boxed{P(0,0\mid x,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D t}}\cdot\exp\left(-\frac{x^2}{4\cdot D\cdot t}\right)}$$

en 3D : $\frac{d^2}{dx^2} \longrightarrow \Delta$

– on vérifie que la probabilité cherchée est solution de l'équation de diffusion :

$$\boxed{\frac{\partial P}{\partial t} = D \cdot \frac{d^2 P}{dx^2} \quad ; \quad \lim_{t\to 0} P(0,0\,|\,x,t) = \delta(x)}$$

– on vérifie que : $\int P(0,0|t,x)\,dx = 1$, et $\langle x\rangle(t) = \int dx\; x\cdot P(0,0|t,x) = 0$

$\langle x^2\rangle(t) = \int dx\; x^2 P(0,0|t,x) = 2\cdot D\cdot t$ (covariance)

– donc il y a des fluctuations qui croissent linéairement avec le temps, mais la position est nulle en moyenne.

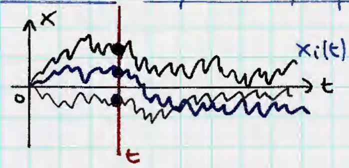
$\Delta X = \sqrt{\langle x^2\rangle - \langle x\rangle^2} \sim \sqrt{t}$: phénomène DIFFUSIF (si c'est $O(t)$: phénomène balistique)

Généralisation : $\boxed{P(x_0,t_0\,|\,x,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D(t-t_0)}} \exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}\right)}$; $\boxed{P(x_0,t_0|x,t)\big|_{t=t_0} = \delta(x-x_0)}$

– en réalité, il y aussi non connaissance des C.I. : distribution des C.I.

$$\boxed{P(x,t) = \int dx_0\, W(x_0)\, P(x_0,t_0\,|\,x,t)}$$

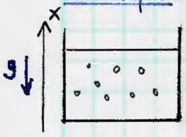
Définition : – moyennes empiriques : – se base sur plusieurs (n) réalisations de chemin brownien



$\langle x\rangle(t) = \frac{1}{n}\sum_{j=1}^{n} x_j(t) \longrightarrow 0$, $n \longrightarrow \infty$

$\langle x^2\rangle(t) = \frac{1}{n}\sum_{j=1}^{n} (x_j(t))^2 \sim O(t)$

Remarque : – constante de diffusion D : – interprétation et sa détermination. Supposons avoir un fluide et une suspension de particules Browniennes. La densité des particules Browniennes



$n(x,t) = N\cdot P(x,t)$, N : nb. total de particules
N = cte

$\Rightarrow$ $\boxed{\frac{\partial}{\partial t} n(x,t) - D\cdot\frac{\partial^2}{\partial x^2} n(x,t) = 0}$

– courant de diffusion : $\boxed{j_D(x,t) = -D\cdot\frac{\partial n}{\partial x}(x,t)}$ $\Bigg\}$ $\Rightarrow \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} j_D = 0$: éqn. de continuité (LOI DE FICK)
↳ que j_D est engendré par $n(x,t)$

– avec la gravitation : macroscopiquement, fluide visqueux :

$\boxed{\begin{aligned} m\cdot\frac{dv}{dt} &= F = -mg - m\cdot\gamma\cdot v \\ j_g &= n\cdot v \quad , v : \text{vitesse}\end{aligned}}$ description "physique générale" déterministe, non aléatoire

– l'effet déterministe et aléatoire se somment (hypothèse) : courant total : $j = j_g + j_D$

– à l'équilibre thermique (régime stationnaire), la physique statistique de Gibbs s'applique et permet de trouver la densité (formule barométrique)

$$\left\{\begin{aligned} \frac{n(x)}{n(x_0)} &= e^{-\beta\cdot V(x-x_0)} = e^{-\beta\cdot m\cdot g\cdot(x-x_0)} \quad ; \quad \beta = \frac{1}{kT} \\ j &= 0 \\ \frac{dv}{dt} &= 0 \quad \Rightarrow \quad j_g = -\,{}^{g}/_{\gamma}\cdot n \\ j_D(x,t) &= -D\cdot\frac{\partial n}{\partial x} = D\cdot\frac{m\cdot g}{k\cdot T}\cdot n \end{aligned}\right.$$

$-g = \gamma\cdot v \Rightarrow -\frac{g}{\gamma}\cdot n = \underbrace{n\cdot v}_{=j_g}$

$j=0 \Rightarrow \frac{g}{\gamma}\cdot n = \frac{D\cdot m\cdot g}{k\cdot T}\cdot n$

$\Rightarrow \boxed{D = \frac{k\cdot T}{n\cdot\gamma}}$, $D \neq D(g)$

FORMULE D'EINSTEIN

– cette formule est le germe du thm. de Fluctuation – Dissipation. Or : $k = R/N_A$, D, γ, n, T peuvent être mesurés $\Rightarrow$ on trouve N_A le nb. d'Avogadro $\Rightarrow$ a permis à François Perrin d'obtenir le prix nobel (1926) pour avoir prouvé la nature atomique de la matière.

Eq. de Diffusion : – autre dérivation : – relation de récurrence entre les temps $k\cdot\tau$, $(k+1)\tau$

$n\cdot\Delta = x$
$k\cdot\tau = t$
$(k+1)\cdot\tau = t+\tau$

$$P(n\Delta,(k+1)\tau) = p\cdot P((n-1)\Delta,k\cdot\tau) + q\cdot P((n+1)\Delta,k\cdot\tau) \quad , \quad p = q = 1/2$$

$$\frac{1}{\tau}\Big(P(n\Delta,(k+1)\tau) - P(n\Delta,k\tau)\Big) = \cancel{\tfrac{1}{2}}\Big(P((n+1)\Delta,k\tau) - 2\cdot P(n\Delta,k\tau) + P((n-1)\Delta,k\tau)\Big)\frac{1}{\Delta^2}\overbrace{\frac{\Delta^2}{2\tau}}^{=D}$$

$\tau\to 0$: $\frac{\partial P}{\partial t}(x,t) = D\cdot\frac{\partial^2}{\partial x^2}P(x,t)$

– marche aléatoire asymétrique : $\underbrace{p = 1/2 + \alpha\cdot\Delta \; ; \; q = 1/2 - \alpha\cdot\Delta}_{=\Omega(x)}$; $\alpha = \alpha(n\Delta)$ ($\alpha = \alpha(x)$) : la proba. de diffusion dépend de l'emplacement. Cf. exercices $\longrightarrow$ équation de Smolochowski. Cela représente le déplacement d'une particule Brownienne dans un champ de forces (milieu inhomogène)

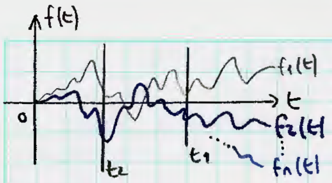
2) Mouvement brownien au sens de Langevin

Introduction : – interprétation de la vitesse $\longrightarrow$ équation valable pour la moyenne de la vitesse :

i) $\frac{dv(t)}{dt} = -\gamma\cdot v(t)$; $v(t) = \langle v(t)\rangle \Rightarrow \frac{d}{dt}\langle v(t)\rangle = -\gamma\cdot\langle v(t)\rangle$ ($\langle\cdot\rangle$ sur toutes les trajectoires)

ii) $\left\{\begin{aligned} m\frac{dv(t)}{dt} &= -\gamma\cdot v(t)^{m} + f(t) \\ \frac{dx(t)}{dt} &= v(t)\end{aligned}\right.$, $f(t)$: force agissant sur la particule qui résulte de la succession des collisions microscopiques : force inconnue, force aléatoire qui représente l'effet des multiples collisions

$\longrightarrow$ quelles sont les propriétés de $f(t)$ pour reproduire le mouvement brownien ?



- <u>hypothèse</u> : 1) comme $f(t)$ n'inclut que les effets dus aux collisions, sa moyenne doit être nulle :

$$\langle f(t)\rangle = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\langle f_i(t)\rangle \equiv 0 \qquad \forall t$$

$\Rightarrow$ en effet, avec cette hypothèse on obtient bien $\frac{d\langle v(t)\rangle}{dt} = -\gamma\cdot\langle v(t)\rangle$

- on peut plutôt s'intéresser aux fluctuations et non aux <u>valeurs moyennes</u> :

$$\boxed{m\cdot\frac{dv}{dt} = -\gamma\cdot v(t)\cdot m + f(t)} \Longrightarrow \boxed{v(t) = v_0\cdot e^{-\gamma\cdot t} + \int_0^t ds\, e^{-\gamma(t-s)}\cdot\frac{f(s)}{m}}$$

$v_0 = v(t=0)$

$\Rightarrow \langle v(t)\rangle = v_0\cdot e^{-\gamma t}$

● <u>fluctuations de la vitesse</u> :

termes croisés $\langle\cdot\rangle = 0$ car $\langle f\rangle = 0$

$$\Delta^2 v = \langle v(t_1)\cdot v(t_2)\rangle_{v_0} = \int_0^{t_1} ds_1\int_0^{t_2} ds_2\, e^{-\gamma(t_1-s_1)}\, e^{-\gamma(t_2-s_2)}\cdot\frac{\langle f_1(s)\cdot f_2(s)\rangle}{m^2} + 0 + v_0^2\cdot e^{-\gamma\cdot t_1}e^{-\gamma\cdot t_2}$$

- on doit faire une hypothèse sur les corrélations de la force :

$$\left\{\begin{aligned}\langle f_1(s_1)\cdot f_2(s_2)\rangle &= \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} f_i(s_1)\cdot f_i(s_2)\\ \langle f(s)\rangle &= \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} f_i(s)\end{aligned}\right\}$$

temps global de relaxation de la particule

$$t_{collision} \ll t \ll \gamma^{-1}$$

résolution de l'appareil

$\rightarrow$ <u>hypothèse</u> : $\nexists$ corrélation entre t_1, t_2 i.e. entre $f(s_1)$ et $f(s_2)$, car il y a eu beaucoup de collisions :

$$\boxed{\langle f(s_1)\cdot f(s_2)\rangle = \delta(s_1-s_2)\cdot c}\;,\; c = \text{cte}$$

$$\Rightarrow \Delta^2 v = v_0^2\cdot e^{-\gamma(t_1+t_2)} + \frac{1}{m^2}\int_0^{t_1} ds_1\int_0^{t_2} ds_2\, e^{\gamma(s_1+s_2)}\, e^{-\gamma(t_1+t_2)}\overbrace{\langle f_1(s)\cdot f_2(s)\rangle}^{=c\cdot\delta(s_1-s_2)}$$

$$= v_0^2\cdot e^{-\gamma(t_1+t_2)} + \frac{1}{m^2}\int_0^{\infty} ds_1\int_0^{\infty} ds_2\, \theta(t_1-s_1)\cdot\theta(t_2-s_2)\,\delta(s_1-s_2)\, e^{\gamma(s_1+s_2)} e^{-\gamma(t_1+t_2)}\cdot c$$

$$= v_0^2\cdot e^{-\gamma(t_1+t_2)} + \frac{1}{m^2}\int_0^{\infty} ds_1\, \theta(t_1-s_1)\,\theta(t_2-s_1)\, e^{2\gamma s_1} e^{-\gamma(t_1+t_2)}\cdot c$$

$$= v_0^2\cdot e^{-\gamma(t_1+t_2)} + \frac{1}{m^2}\cdot c\cdot e^{-\gamma(t_1+t_2)}\cdot\int_0^{\min(t_1,t_2)} ds_1\, e^{2\gamma s_1}$$

$$= v_0^2\cdot e^{-\gamma(t_1+t_2)} + \frac{1}{m^2}\cdot c\cdot e^{-\gamma(t_1+t_2)}\cdot\frac{1}{2\gamma}\left(e^{2\gamma\cdot\min(t_1,t_2)} - 1\right)$$

$$\boxed{\Delta^2 v = v_0^2\cdot e^{-\gamma(t_1+t_2)} + \frac{c}{2m^2\gamma}\cdot\left(e^{-\gamma|t_1-t_2|} - e^{-\gamma(t_1+t_2)}\right)}\;,\; e^{-\gamma((t_1+t_2)-2\min(t_1,t_2))} = e^{-\gamma|t_1-t_2|}$$

- en particulier pour $t_1 = t_2$ on a :

$$\boxed{\langle v^2(t)\rangle_{v_0} = v_0^2\cdot e^{-2\gamma t} + \frac{c}{2m^2\gamma}\cdot\left(1 - e^{-2\cdot\gamma\cdot t}\right)}$$

- pour déterminer la constante c, on se rappelle que le <u>processus de thermalisation</u> de la particule brownienne (état canonique) fait que :

$$\left.\begin{aligned}\lim_{t\to\infty}\tfrac{1}{2}m\langle v(t)^2\rangle &= \tfrac{1}{2}k_B\cdot T\\ \lim_{t\to\infty}\tfrac{1}{2}m\langle v(t)^2\rangle &= \frac{c}{4\gamma m}\end{aligned}\right\}\ominus \Longrightarrow \boxed{c = 2\cdot m\cdot k_B\cdot T\cdot\gamma}$$

- en conclusion, on a trouvé :

$$\boxed{\begin{aligned}& m\cdot\frac{dv(t)}{dt} = -\gamma\cdot v(t)\cdot m + f(t)\\ & \langle f(t)\rangle = 0\\ & \langle f(t_1)\cdot f(t_2)\rangle = c\cdot\delta(s_1-s_2)\;;\; c = 2\cdot m\cdot k_B\cdot T\cdot\gamma\\ & \langle v^2(t)\rangle = v_0^2\cdot e^{-2\gamma t} + \frac{k_B\cdot T}{m\gamma}\left(1 - e^{-2\gamma t}\right)\end{aligned}}$$

<u>Relation</u> : - <u>théorie Langevin $\leftrightarrow$ Einstein</u> : Einstein : $\langle x^2(t)\rangle = 2\cdot D\cdot t$

exercice

$$\frac{dx(t)}{dt} = v(t) \;;\; \boxed{\langle x^2(t)\rangle_{v_0}} = \int_0^t dt_1\int_0^t dt_2\,\langle v(t_1)\cdot v(t_2)\rangle$$

$v(t=0) = v_0\;;\; x(t=0) = x_0$

$$= \boxed{\frac{2}{\beta m\gamma}\cdot t + \frac{1}{\beta m\gamma^2}\left(4\cdot e^{-\gamma t} - e^{-2\gamma t} - 3\right) + v_0^2\cdot\left(\frac{e^{-\gamma t}-1}{\gamma}\right)^2}$$

$$\lim_{t\to\infty}\langle x^2(t)\rangle_{v_0} \simeq \frac{2}{\beta m\gamma}\cdot t = 2\cdot\left(\frac{1}{\beta m\gamma}\right)t = 2\cdot D\cdot t \;;\; D = \frac{k\cdot T}{m\gamma} \rightarrow \text{Einstein.}$$

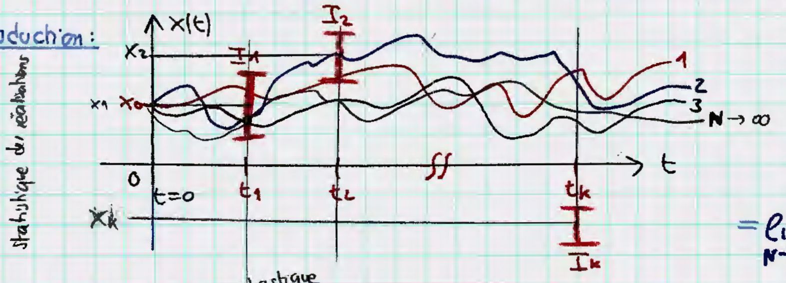
$$\lim_{t\to 0}\langle x^2(t)\rangle_{v_0} \simeq \frac{2}{\beta m\gamma}\cdot t + \underbrace{\frac{1}{\beta m\gamma^2}\cdot\left(4\cdot(1-\gamma\cdot t) - (1-2\gamma t) - 3\right)}_{O(t^3)} + v_0^2\cdot t^2 \simeq (v_0\cdot t)^2$$

- interprétation : pour $t\sim 0$, on s'attend à ce qu'il n'y a pas encore de collisions, donc on doit avoir le caractère mécanique (balistique) $\langle x^2\rangle \sim t^2$ pour $t\sim 0$.
- dans les 2 cas on a fait l'hypothèse de l'équilibre thermique (thermalisation) de la particule pour $t\to\infty$, il y a qqch. d'universel dans ce qui donne la cte. D $\longrightarrow$ thm. de fluctuation-dissipation.

II) PROCESSUS STOCHASTIQUES

Définition : – tout processus dont l'évolution temporelle peut être analysée en terme probabiliste.
– ce processus est donc très général, peut être vectoriel $\vec{x}(t)$, peut être à valeurs discrètes ou continues (nb. photons émis / absorbés par un atome, nb. personnes attendant au bas d'une file de téléski, valeurs barrières, etc.). Les processus stochastiques sont une théorie du tout (mécanique : probabilité centrée sur un point).
– dans la suite on va considérer des valeurs continues, un processus vectoriel.

Introduction :



$I_j = [x_j + dx_j \,;\, x_j]$

$W(x_1,t_1,\dots,x_k,t_k)\,dx_1 \dots dx_k$

probabilité de trouver $\{x(t_1) \in I_1, \dots, x(t_k) \in I_k\}$

$$= \lim_{N\to\infty} \frac{\#\text{ réalisations qui passent par } I_1,\dots,I_k}{\#\text{ réalisations}}$$ (proba jointes)

Définition : – le processus stochastique est défini par la donnée des distributions W (probabilités absolues)

$$\text{nb.}\infty \begin{cases} W(x_1,t_1) \\ W(x_1,t_1,x_2,t_2) \\ \vdots \\ W(\overbrace{x_1 t_1}^{1},\dots,\overbrace{x_k t_k}^{k}) \end{cases}$$

– satisfaisant aux conditions :
i) $W(1,2,\dots,k) \geq 0$
ii) $\int dx_1 \dots dx_k\, W(1,\dots,k) = 1 \quad \forall \{1,\dots,k\}$
iii) $W(1,2,\dots,k)$ est une fonction symétrique de $\{1,2,\dots,k\}$
iv) $\int dx_k\, W(1,\dots,k-1,k) = W(1,2,\dots,k-1) \longrightarrow$ plus de condition sur le dernier passage. (intuitif)
condition de compatibilité entre les W

Définition : – processus stationnaire : si $W(1,\dots,k) = W(x_1,t_1,\dots,x_k,t_k) = W(x_1,t_1+\tau,\dots,x_k,t_k+\tau)$

en particulier $\begin{cases} W(x_1,t_1,x_2,t_2) = W(x_1,0,x_2,t_2-t_1) \\ W(x_1,t_1) = W(x_1) \quad \text{indépendant du temps} \end{cases}$

Définition : – probabilité conditionnelle : $p(x_1,t_1,\dots,x_k t_k \,|\, x_{k+1},t_{k+1},\dots,x_n,t_n)\,dx_{k+1} \dots dx_n$; $t_1 \leq t_2 \leq \dots \leq t_k$

probabilité de trouver $\{x(t_{k+1}) \in I_{k+1},\dots,x(t_n) \in I_n$ sachant que $x(t_1) \in I_1,\dots,x(t_k) \in I_k\}$

$$P(1,\dots,k \,|\, k+1,\dots,n) = \frac{W(1,2,\dots,n)}{W(1,2,\dots,k)}$$

– du point de vue empirique, c'est le nb. de réalisations qui passe par $I_1,\dots,I_n$, rapporté par le nb. de réalisations qui passent par $I_1,\dots,I_k$.
– propriétés de $P(1,\dots k|k+1,\dots,n)$:
i) P symétrique des arguments $k+1,\dots,n$
ii) $\int dx_{k+1} \dots dx_n\, P(x_1 \dots x_k | x_{k+1},\dots x_n) = 1$
iii) $P \geq 0$
iv) $\int dx_n\, P(x_1 \dots x_k | x_{k+1} \dots x_n) = P(x_1 \dots x_k | x_{k+1} \dots x_{n-1})$

– on peut récupérer $W \leftrightarrow P$:

$$W(1,2) = W(1) \cdot P(1|2) = W(1) \cdot \frac{W(1,2)}{W(1)}$$
$$W(1,2,3) = W(1,2) \cdot P(1,2|3) = W(1) \cdot \underbrace{P(1|2)}_{\frac{W(1,2)}{W(1)}} \cdot \underbrace{P(1,2|3)}_{\frac{W(1,2,3)}{W(1,2)}}$$
$$\vdots$$
$$W(1,2,\dots,k) = W(1) \cdot P(1|2) \cdot \dots \cdot P(1,2,\dots,k-1|k)$$

$\left\{ \begin{array}{ll} W \to P & \to \text{donnée des } W \\ P \to W \quad \text{sauf } W(1) & \to \text{donnée des } P + W(1) \end{array} \right\}$ descriptions équivalentes

(erreur i.e. l'oval moyenne ; on le savait déjà si on avait compris !)

Notation : $W(x_1,t_1,x_2,t_2) = E\big(x(t_1) \in [x_1+dx_1, x_1] \,;\, x(t_2) \in [x_2+dx_2, x_2]\big)$

Définition : – fonctions de corrélation du processus : $\forall t\ \exists$ distribution de points, t continu $\Rightarrow \exists \infty$ V.A.

(comme les moments)

$$\langle \underbrace{x(t_1)}_{\text{V.A.}} \cdot \dots \cdot x(t_n) \rangle = \int dx_1 \dots dx_n\ x_1 \dots x_n\, W(x_1,t_1,\dots,x_n,t_n) \stackrel{\text{déf.}}{=} C(t_1,\dots,t_n)$$

Définition – fonction d'autocorrélation du processus :

$$K(t_1,t_2) = \big\langle \big(x(t_1) - \langle x(t_1)\rangle\big) \cdot \big(x(t_2) - \langle x(t_2)\rangle\big) \big\rangle$$
$$= \langle x(t_1) \cdot x(t_2)\rangle - \langle x(t_1)\rangle \cdot \langle x(t_2)\rangle$$
$$= C(t_1,t_2) - C(t_1) \cdot C(t_2)$$

– on s'attend à :

$$\lim_{|t_1-t_2|\to\infty} K(t_1,t_2) = 0 \quad ; \quad K(t_1,t_2) \simeq 0 \quad \forall\, |t_1-t_2| > \tau_c$$

temps de corrélation du processus

Définition: – fonction génératrice des moments : – soit une V.A x de distribution $P(x)$ t.q. $\langle x^n \rangle = \int dx\, x^n P(x)$, alors

$$\boxed{G(z) = \sum_{n=0}^{\infty} i^n \frac{\langle x^n \rangle}{n!} z^n = \left\langle \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(ixz)^n}{n!} \right\rangle = \langle e^{izx} \rangle = \int dx\, e^{izx} P(x)} \quad : \text{T.F. de } P(x)$$

$$\frac{d^n G}{dz^n}\Big|_{z=0} = (i)^n \langle x^n \rangle$$

– si on connaît tous les moments, alors on peut calculer la probabilité (représentations équivalentes)

– fonction génératrice des corrélations : – soit $f(t)$ = fonction test, alors comme on a une ∞ de variables aléatoires :

$$\boxed{G(f) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{i^n}{n!} \int dt_1 \dots dt_n\, f(t_1) \cdot \dots \cdot f(t_n) \cdot \langle x(t_1) \cdot \dots \cdot x(t_n) \rangle} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{i^n}{n!} \left\langle \left(\int dt\, f(t) x(t) \right)^n \right\rangle = \boxed{\left\langle \exp\left(i \int dt\, x(t) \cdot f(t) \right) \right\rangle}$$

$$\frac{\delta^n G(f)}{\delta f(t_1) \cdot \dots \cdot \delta f(t_n)}\Bigg|_{f=0} = (i)^n \langle x(t_1) \cdot \dots \cdot x(t_n) \rangle$$

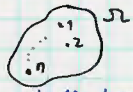
– cumulants :

$$\boxed{K(f) = \ln\{G(f)\} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{i^n}{n!} \int dt_1 \dots dt_n\, f(t_1) \cdot \dots \cdot f(t_n)\, \underbrace{K(t_1, \dots, t_n)}_{\text{cummulants}}}$$

– pour établir la relation entre les cummulants et les moments $C(t_1 \dots t_n)$ on trouve en écrivant $G(f) = e^{K(f)}$ et en égalant les coefficients de même ordre :

$$\begin{cases} \overset{\text{fct. autocorrélation}}{C(t_1)} = K(t_1) \\ C(t_1,t_2) = K(t_1,t_2) + K(t_1) \cdot K(t_2) \longrightarrow K(1,2) = C(1,2) - C(1) \cdot C(2) \ : \text{fct. autocorrél. processus} \\ C(t_1,t_2) = K(1,2,3) + K(1,2) \cdot K(3) + K(2,3) \cdot K(1) + K(1,3) K(2) + K(1) \cdot K(2) \cdot K(3) \end{cases}$$

$\Rightarrow$ les cummulants généralisent les fct. d'autocorrélation du processus - La loi générale se trouve en prenant toutes les partitions de n points :

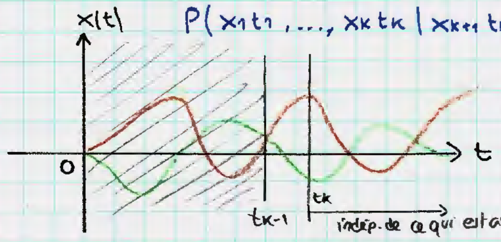


$$\Longrightarrow \quad C(t_1, \dots, t_n) = \sum_{P(\Omega)} K_{P(\Omega)}$$

ex : $(1\ 2) \rightrightarrows (1) \cdot (2)$; (12)

– processus de Markov : – un processus est dit markovien si

$x(t)$ $\quad P(x_1 t_1, \dots, x_k t_k \mid x_{k+1} t_{k+1} \dots x_n t_n)$ indépendant de $x_1 t_1, \dots x_{k-1} t_{k-1}$



$\longrightarrow$ processus sans mémoire.

Processus de Markov

Propriétés : – on se souvient que : $W(1,2,\dots,n) = W(1) \cdot P(1|2) \cdot P(\cancel{1}\,2|3) \cdot \dots \cdot P(\cancel{1},\cancel{2},\dots,n-1|n)$. Si on a un processus de Markov, alors : $W(1,2,\dots,n) = W(1) \cdot \underset{\text{fct. connue}}{P(1|2)} \cdot P(2|3) \cdot \dots \cdot P(n-1|n)$ est défini par la donnée de

$$\boxed{W(1) \ ; \ P(x_1 t_1 | x_2 t_2)}$$

PROBABILITÉ DE TRANSITION DE MARKOV

la même fonction $f(x_1) : \rightarrow f(x_2)$ connu $\Rightarrow$ connu.

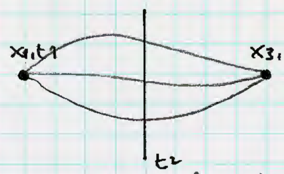
– propriétés : i) $\int dx_1\, W(x_1, t_1) = 1$

ii) $\int dx_2 \quad P(x_1, t_1 / x_2, t_2) = 1$

Equation de Chapman-Kolmogorov :

$$W(1,2,3) = W(1) \cdot P(1|2) \cdot \overbrace{P(1,2|3)}^{=P(2|3) \text{ si processus de Markov}} \qquad \int dx_2$$

$$\Rightarrow \underbrace{\int dx_2\, W(1,2,3)}_{\substack{= W(1,3) \\ = \cancel{W(1)} \cdot P(1|3)}} = \underbrace{\int dx_2\, W(1)\, P(1|2) \cdot P(\cancel{1}\,2|3)}_{= \cancel{W(1)} \int dx_2\, P(1|2)\, P(\cancel{1}\,2|3)}$$



$$\Rightarrow \boxed{P(x_1, t_1 | x_3 t_3) = \int dx_2\ P(x_1, t_1 | x_2 t_2)\, P(x_2 t_2 | x_3 t_3)} \quad \text{Eq. Chapman – Kolmogorov}$$

$\Rightarrow$ somme sur toutes les façons d'atteindre x_3

Et aussi : $W(1,2) = W(1)\, P(1|2) \qquad \int dx_1$

$$\Rightarrow \underbrace{\int dx_1\, W(1,2)}_{= W(x_2, t_2)} = \int dx_1\, W(1)\, P(1|2)$$

$$\Rightarrow \boxed{W(x_2, t_2) = \int dx_1\, W(x_1, t_1)\, P(x_1 t_1 | x_2, t_2)} \qquad \text{intégration} \Rightarrow \text{contraction}$$

Définition : – processus de Markov faiblement stationnaire : – si

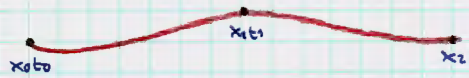
$$P(x_1, t_1 | x_2, t_2) = P(x_1, 0 \mid x_2,\ t_2 - t_1)$$

– le processus de Markov est dit stationnaire si de plus :

$$W(x_1, t_1) = W(x_1)$$

Exemples : – processus déterministe : $\dfrac{d^2 x(t)}{dt^2} = f(x(t))$, p.ex. les équations canoniques avec $x(t) = (q(t); p(t))$

– la solution du problème est : $x(t)$ t.q. $x(t)\big|_{t=t_0} = x_0$, le flot $\phi(x_0, t-t_0) = x(t)$



$$W(x_1t_1,\dots,x_nt_n) = \underbrace{\prod_{i=1}^{n} \delta(x_i - \phi(x_0, t_i - t_0))}$$

en partant du point x_0t_0, il faut que la particule passe par tous les pts (x_i, t_i)

– est-ce que ce processus est Markovien ? avec la propriété :

$$\phi(x_0, t_2-t_0) = \phi(x_1, t_1-t_0)$$

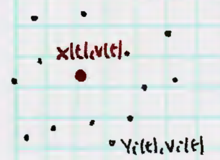
$$\Rightarrow W(x_1t_1, \dots x_nt_n) = \delta(x_1 - \phi(x_0,t_1-t_0)) \cdot \underbrace{\delta(x_2 - \phi(x_0, t_2-t_0))}_{=\delta(x_2-\phi(x_1, t_2-t_1))} \cdot \underbrace{\delta(x_3 - \phi(x_0, t_3-t_0))}_{=\delta(x_3-\phi(x_2, t_3-t_2))} \cdots \underbrace{\delta(x_n - \phi(x_0, t_n-t_0))}_{=\delta(x_n-\phi(x_{n-1}, t_n-t_{n-1}))}$$

$$P(x_1t_1 | x_2t_2) = \delta(x_2 - \phi(x_1, t_2-t_1))$$

$$\Rightarrow W(x_1,t_1,\dots,x_n,t_n) = W(1)\cdot P(1|2)\cdot P(2|3) \cdot \dots \cdot P(n-1|n)$$

$\Rightarrow$ PROCESSUS DE MARKOV ※

<u>Exemple</u> : – <u>analyse du mvt. brownien du pt. de vue de la mécanique microscopique</u> : – on suppose avoir un fluide avec des particules de coordonnées (x_i, v_i) dans l'espace de phase. Soit



$$\omega(t) = \{x(t), v(t), y_i(t), v_i(t)\}$$

un point de l'espace de phase microscopique. Problème : C.I. $\omega(t=t_0) = ?$; $\omega(t=t_0) := \omega_0$
$\Rightarrow$ description probabiliste :

$$x(t) = x(\omega, t)$$

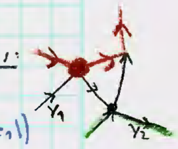
– si on connaît les C.I. de la particule brownienne :

$$W_\omega(x_1t_1, x_2t_2,\dots, x_nt_n) = \delta(x_1 - x(\omega,t_1)) \cdot \dots \cdot \delta(x_n - x(\omega,t_n))$$

– on introduit une distribution de C.I. $\mu(\omega)$, alors on doit considérer :

$$W(x_1t_1,\dots,x_nt_n) = \int d\mu(\omega)\, W_\omega(x_1,t_1,\dots,x_n,t_n) = \int d\mu(\omega)\, \delta(x_1 - x(\omega,t_1)) \cdots \delta(x_n - x(\omega,t_n))$$

à cause du <u>phénomène de recollisions</u> :

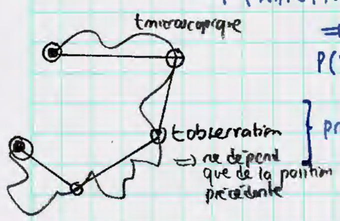


– ceci définit un processus stochastique qui <u>n'a pas la propriété de Markov</u>. Est-ce que <u>approximativement</u>, le mvt. Brownien peut hériter de la propriété de Markov ? Considérons les probabilités conditionnelles

$$P(x_1,t_1,\dots,x_{k-1}t_{k-1} | x_k,t_k) \overset{\text{ne dépend que de } x_i - x_j \text{, fluide homogène}}{=} F(x_2-x_1;\, t_2-t_1;\dots; x_{k-1}-x_{k-2};\, t_{k-1}-t_{k-2};\, x_k - x_{k-1};\, t_k - t_{k-1})$$

$$\Rightarrow \parallel\!S \qquad \cong F(x_k - x_{k-1}, t_k - t_{k-1}) \quad \text{si } \underline{t = t_{observation}}$$

$$P(x_{k-1}, t_{k-1} | x_k, t_k)$$



} processus à incréments indépendants

} cela revient à considérer des collisions "fraîches", i.e. avec tjs des nvlles particules qui n'ont pas été affectées par la trajectoire antérieure de la particule

<u>Loi de semi-groupe</u> : – soit un processus de Markov faiblement stationnaire : $P(x_1 | x_2 t)$: noyau intégrale d'un opérateur :

$$P(x_1|x_2t) \overset{\text{déf.}}{=\!=} \langle x_1 | T_t | x_2 \rangle$$

– les équations de Chapman-Kolmogorov deviennent dans cette notation :

$$P(x_1|x_3, \underbrace{t_3-t_1}_{=\tau_1+\tau_2}) = \int dx_2\, \underbrace{P(x_1t_1|x_2t_2)}_{=P(x_1|x_2,\underbrace{t_2-t_1}_{=\tau_1})} \underbrace{P(x_2t_2|x_3t_3)}_{=P(x_2|x_3,\underbrace{t_3-t_2}_{=\tau_2})} \quad , \tau_1+\tau_2 = \tau_3$$

$$\Rightarrow \langle x_1 | T_{\tau_1+\tau_2} | x_3 \rangle = \int dx_2\, \langle x_1 | T_{\tau_1} | x_2 \rangle \langle x_2 | T_{\tau_2} | x_3 \rangle \quad , \int dx_2 |x_2\rangle\langle x_2| = \mathbb{1}$$

$$= \langle x_1 | T_{\tau_1} T_{\tau_2} | x_3 \rangle$$

$$\Rightarrow \boxed{T_{\tau_1+\tau_2} = T_{\tau_1} T_{\tau_2}} \quad \text{LOI DE SEMI-GROUPE} \quad \tau_1, \tau_2, \tau_3 > 0$$

– générateur de l'évolution :

$$G = -\lim_{\tau\to 0} \left(\underbrace{\frac{T_\tau - \mathbb{1}}{\tau}}_{=\frac{T_\tau - T_0}{\tau}} \right) \Longrightarrow \boxed{\begin{array}{l} T_\tau = e^{-G\cdot\tau} \\ \dfrac{dT_\tau}{d\tau} = -G\cdot T_\tau \end{array}}$$

<u>Analogie</u> : – en mécanique quantique $i\hbar \frac{dU}{dt} = HU_t \Rightarrow U_t = \exp(-itH/\hbar)$. Formellement les éq. ont la même allure, sauf que en M.Q. $\exists\, i \in \mathbb{C}\setminus\mathbb{R} \Rightarrow U_t$ satisfait la propriété de groupe :

$$\begin{cases} U_{t_1+t_2} = U_{t_1} U_{t_2} & , \forall t_1, t_2 \in \mathbb{R} \\ \tau = it/\hbar \end{cases}$$

- supposons que notre mouvement soit ~~markovien~~ gaussien, alors :

$$\begin{cases} P(x_1,t_1|x_2 t_2) = \dfrac{1}{\sqrt{4\pi D(t_2-t_1)}} \exp\left(-\dfrac{|x_1-x_2|^2}{4D(t_2-t_1)}\right) & , t_2-t_1>0 \\ \dfrac{\partial P}{\partial t_2} = D\cdot\dfrac{\partial^2 P}{\partial x^2} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \boxed{G = -D\cdot\frac{d^2}{dx^2}}$$

Processus Gaussien

Définition : - un processus est gaussien si toutes les distributions sont gaussiennes :

$$\boxed{W(x_1,t_1,\dots,x_n,t_n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}^{\,n}}(\det A)^{1/2}\exp\left(-\frac{1}{2}\sum_{ij=1}^{n} x_i A_{ij} x_j\right)}$$

$A \in M_{n\times n}(\mathbb{R})$ qui dépend de $t_1,\dots,t_n$

$A = A^t$; A^{-1} existe : $\det A \neq 0$; A définie positive : $\sum_{ij} x_i A_{ij} x_j > 0 \quad \forall x_i$

- pour chaque donnée de $t_1\dots t_n$ on doit déterminer la forme de A.

$$\tilde{W}(k_1,t_1,\dots,k_n t_n) = \int dx_1\dots dx_n \exp\left(i\sum_{j=1}^{n}k_j x_j\right) W(x_1 t_1,\dots,x_n,t_n)$$
$$= \exp\left(-\frac{1}{2}\sum_{ij=1}^{n} k_i (A^{-1}_{ij}) k_j\right)$$

- pour calculer les moments de la distribution, on a :

$$\langle x_i\rangle = 0 \qquad \forall i = 1,\dots,n$$
$$\langle x_i\cdot x_j\rangle = \frac{1}{i^2}\frac{\partial}{\partial k_i}\frac{\partial}{\partial k_j}\tilde{W}(k_1,t_1,\dots,k_n,t_n)\Big|_{k=0} = \int dx_1\dots d_n\; x_i x_j\; W(x_1 t_1,\dots,x_n,t_n)$$
$$= -\frac{\partial}{\partial k_i}\frac{\partial}{\partial k_j}\exp\left[-\frac{1}{2}\sum_{ij=1}^{n} k_i (A^{-1}_{ij}) k_j\right]\Big|_{k=0}$$
$$= (A^{-1})_{ij}$$

$$\Rightarrow \langle x_i x_j\rangle = (A^{-1})_{ij}$$

$$\boxed{\langle x(t_i)\, x(t_j)\rangle = C(t_i,t_j) = (A^{-1})_{ij}}$$ COVARIANCE DU PROCESSUS GAUSSIEN

- la covariance du processus gaussien détermine univoquement le processus. A l'ordre 4, on trouverait :

$$\langle x_1 x_2 x_3 x_4\rangle = \langle x_1 x_2\rangle\langle x_3 x_4\rangle + \langle x_1 x_3\rangle\langle x_2 x_4\rangle + \langle x_1 x_4\rangle\cdot\langle x_2 x_3\rangle$$

Théorème : Wick : n impair : $\langle x(t_1)\cdot\ldots\cdot x(t_n)\rangle = 0$

n pair : $n\to 2n$

$$\langle x(t_1)\cdot\ldots\cdot x(t_{2n})\rangle = \sum_{\mathcal{P}}\langle x(t_{i_1})\cdot x(t_{i_2})\rangle\cdot\ldots\cdot\langle x(t_{i_{2n-1}})\cdot x(t_{i_{2n}})\rangle$$

$\mathcal{P}$: toutes les partitions de $\{1,\dots,2n\}$ en n paires

Fonction génératrice :
$$G(f) = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{i^n}{n!}\int dt_1\dots dt_n\, f(t_1)\dots f(t_n)\,\langle x(t_1)\cdot\ldots\cdot x(t_n)\rangle \quad , n\to 2k$$
$$= \sum_{k=0}^{\infty}\frac{i^{2k}}{(2k)!}\int dt_1\dots dt_{2k}\, f(t_1)\cdot\ldots\cdot f(t_{2k})\sum_{\mathcal{P}} C(t_{i_1},t_{i_2})\cdot\ldots\cdot C(t_{i_{2k-1}},t_{i_{2k}})\;\cancel{f(t_1)\cdots f(t_{2k})}$$
$$= \sum_{k=0}^{\infty}\frac{i^{2k}}{\cancel{(2k)!}}\underbrace{\sum_{\mathcal{P}}}_{\frac{\cancel{(2k)!}}{2^k\cdot k!}}\left(\int dt_1 dt_2\, f(t_1) f(t_2)\, C(t_1,t_2)\right)^k$$
$$= \sum_{k=0}^{\infty}\frac{(-1)^k}{2^k k!}\left(\int dt_1 dt_2\, f(t_1) f(t_2)\, C(t_1,t_2)\right)^k$$
$$\boxed{G(f) = \exp\left(-\frac{1}{2}\int dt_1 dt_2\, f(t_1)\cdot f(t_2)\, C(t_1,t_2)\right)}$$

Cummulants : $K(f) = \ln(G(f)) = -\frac{1}{2}\int dt_1 dt_2\, f(t_1)\cdot f(t_2)\, C(t_1,t_2) \overset{\text{déf.}}{=} \sum_{n=0}^{\infty}\frac{i^n}{n!}\int dt_1\dots dt_n\, f(t_1)\dots f(t_n)\, K(t_1\dots t_n)$

revoir p. 5 déf.

$$\begin{cases} K(t_1) = C(t_1) = 0 \\ K(t_1,t_2) = C(t_1,t_2) + \underbrace{C(t_1)}_{=0}\cdot\underbrace{C(t_2)}_{=0} = C(t_1,t_2) \\ K(t_1,t_2,\dots,t_k) = 0 \quad \forall k\geq 3\end{cases}$$

Remarque : - supposons que $\langle x(t)\rangle \neq 0$, alors on peut toujours recentrer la gaussienne autour de $x - x_0$.
- est-ce qu'il existe des processus simult. markoviens et gaussiens ?

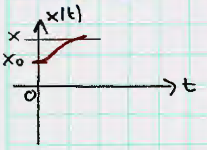
Théorème : - Doob : - un processus gaussien stationnaire (i.e. $C(t_1,t_2) = C(t_2-t_1) = C(t)$) est markovien $\Longleftrightarrow$ sa fonction d'autocorrélation $K(t_1,t_2) = C(t_1,t_2)$ (moyenne nulle) est une exponentielle de la forme :

$$K(t_2-t_1) = \sigma\cdot e^{-\gamma|t_2-t_1|}$$

Preuve : – hyp. : processus gaussien stationnaire, Markovien : proba. transition est une gaussienne. La compatibilité avec les éq. de Chap.-Kol. est alors garantie $\Leftrightarrow$ $k(t_1,t_2) = C(t_1,t_2)$ est une exponentielle.

II) PROCESSUS MARKOVIENS DIFFUSIFS ET EQ. FOKKER-PLANK

Introduction : – soit le mouvement brownien, alors on a vu que :



$$P(x_0, t_0 \mid x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D(t-t_0)}} \exp\left(-\frac{|x-x_0|^2}{2Dt}\right) \quad , t-t_0>0 \quad , t_0 = 0$$

$$\int dx\, (x-x_0)^k P(x_0|x,t) = (2Dt)^{k/2} \int du\, u^k \frac{e^{-u^2/2}}{\sqrt{2\pi}} \quad , u = \frac{x-x_0}{\sqrt{2Dt}}$$

$$\simeq \begin{cases} 0 & \forall k \text{ impair} \\ \sim 2Dt & k=2 \\ \sim (2Dt)^{k/2} & k = 2p \;, p\in\mathbb{N}, p>2 \end{cases} \quad \text{processus markovien diffusif}$$

Hypothèses : i) processus Markovien faiblement stationnaire

veut dire est fct $O(t^\alpha)$, $\alpha>1$

ii) $\int dx\,(x-x_0)\,P(x_0|x,t) = a(x_0)\cdot t + O(t)$ $\quad \forall t$ petit, $t\to 0$

iii) $\int dx\,(x-x_0)^2 P(x_0|x,t) = b(x_0)\cdot t + O(t)$ caractère diffusif $\quad \forall t$ petit, $t\to 0$

iv) $\int dx\,(x-x_0)^k P(x_0|x,t) = O(t)$ $\quad \forall t$ petit, $t \to 0$

Dérivation de l'éq. de Fokker-Plank : – que sait-on sur P ? Satisfait à l'éq. Chapman–Kolmogorov : pour $t\to 0$:

$$P(x_0|x,t+\delta t) = \int dy\; P(x_0|y,t)\, \underbrace{P(y,\cancel{t}|x,\cancel{t}+\delta t)}_{\text{faiblement stationnaire}} \qquad \boxed{\text{CHAP. KOLMOGOROV}}$$

= avec les hypothèses, avec $P(x_0|x,t)|_{t=t_0} = \delta(x-x_0)$

$$\Longrightarrow \int dx\, P(x_0|x,t+\delta t)\cdot\phi(x) = \int dy\,dx\, \underbrace{P(x_0|y,t)\,P(y|x,\delta t)}_{\text{propriété de Markov}}\,\phi(x) \qquad (1)$$

$$\int dx\, \underbrace{P(y|x,\delta t)}_{\sim\delta(x-y)}\, \underbrace{\phi(x)}_{\Rightarrow \text{D.L.}} \overset{\delta t\to 0}{\simeq} \int dx\, P(y|x,\delta t)\left\{\phi(y) + (x-y)\phi'(y) + \tfrac12 (x-y)^2\phi''(y) + \tfrac16 (x-y)^3\phi'''(y) + \dots\right\}$$

$$= \phi(y) + \phi'(y)\underbrace{\int dx\,P(y|x,\delta t)(x-y)}_{\overset{ii)}{=} a(y)\delta t + \cancel{o(t)}^{0}} + \tfrac12\phi''(y)\underbrace{\int dx\,P(y|x,\delta t)(x-y)^2}_{\overset{iii)}{=} b(y)\cdot\delta t + \cancel{o(t)}^{0}} + O(\delta t) \qquad (2)$$

– en insérant (2) dans (1) on obtient : soit

$$\underbrace{\int dy \int dx\, P(x_0|y,t)\,P(y|x,\delta t)\,\phi(x)}_{= \int d\cancel{x}_y\, P(x_0|\cancel{x}_y, t+\delta t)\,\phi(\cancel{x}_y)} = \int dy\, P(x_0|y,t)\left\{\phi(y) + \phi'(y)\,(a(y)\delta t) + \tfrac12\phi''(y)\,(b(y)\cdot\delta t) + O(\delta t)\right\}$$

$$\Longrightarrow \underbrace{\frac{\int dy\,P(x_0|y,t+\delta t)\,\phi(y) - \int dy\,P(x_0|y,t)\,\phi(y)}{\Delta t}}_{= \int dy\,\phi(y)\cdot\frac{1}{\delta t}\left(P(x_0|y,t+\delta t) - P(x_0|y,t)\right) \;\to\; \frac{\partial}{\partial t}P(x_0|y,t)} \overset{\text{partiel}}{=} \int dy\,\phi(y)\left\{-\frac{d}{dy}\left(a(y)\cdot P(x_0|y,t)\right) + \frac12\frac{d^2}{dy^2}\left(b(y)\,P(x_0|y,t)\right)\right\}$$

$$\Longrightarrow \boxed{\frac{\partial}{\partial t}P(x_0|y,t) = -\frac{d}{dy}\left(a(y)\; P(x_0|y,t)\right) + \frac12\frac{d^2}{dy^2}\left(b(y)\cdot P(x_0|y,t)\right)} \quad \text{Equation de FOKKER-PLANK}$$

$$\boxed{P(x_0|y,t)|_{t=t_0} = \delta(y-x_0)} \quad \text{(processus de Markov faibl. stationnaire)}$$

Interprétation : – on s'est ramené d'une fct. à noyau intégrale à une eqn. différentielle :

$$\begin{cases} a(y) : \text{dérive} \\ b(y) : \text{diffusion} \end{cases}$$

– la solution avec C.I. $\delta(y-x_0)$ se nomme <u>solution fondamentale</u>. Avec une distribution de C.I. on a :

$$\boxed{\begin{aligned} &P(x,t) = \int dx_0\; W(x_0)\; P(x_0|x,t) \\ &\partial_t P(x,t) = -\frac{d}{dy}\left(a(y)\,P(x,t)\right) + \frac12\frac{d^2}{dy^2}\left(b(y)\,P(x,t)\right) \\ &P(x,t)|_{t=t_0} = W(x) \end{aligned}}$$

– existe-t-il une distribution de probabilité stationnaire $P_s(x)$ t.q. $\frac{\partial}{\partial t}P_s(x,t) = 0$? $\Longrightarrow$

$$\frac{\partial}{\partial y}\left(a(y)\,P_s(y)\right) + \frac12\frac{d^2}{dy^2}\left(b(y)\,P_s(y)\right) = 0$$

– est-ce que :

$$\lim_{t\to\infty} P(x,t) = P_s(x)$$

– on dit que l'équation de F.-P. est "linéaire" si $\begin{cases} a(x) = a_1 \cdot x + b_0 \\ b(x) = b_0 \end{cases}$, dans ce cas la solution est gaussienne.

Exemples : 1) Processus de Wiener : $a = 0$; $b = 2 \cdot D$. On a donc un processus markovien qui est défini entièrement par :

$$\boxed{\begin{cases} P(x_1, t_1 \mid x_2, t_2) = \dfrac{1}{\sqrt{4\pi D (t_2 - t_1)}} \exp\left(- \dfrac{|x_2 - x_1|^2}{4D(t_2 - t_1)} \right) \\ W(x, t) = \dfrac{1}{\sqrt{4\pi D (t - t_0)}} \exp\left(- \dfrac{|x - x_0|^2}{4D(t - t_0)} \right) \end{cases}}$$

C'est un processus faiblement stationnaire, mais pas complètement stationnaire. $P(x_1, t_1 \mid x, t)$ est bien sur solution de l'éq. de F.-P. C'est un processus gaussien, et sa covariance est :

$$\boxed{C(t_1, t_2) = 2 \cdot D \cdot \min(t_1, t_2)}$$

comme c'est aussi un processus gaussien, alors sa covariance le détermine aussi complètement.

2) Processus de Ornstein-Uhlenbeck : $a(v) = -\gamma \cdot v$; $b(v) = 2 \cdot \gamma \cdot k_B \cdot T / m = 2 \cdot \gamma^2 \cdot D$

$$\boxed{\begin{cases} P(v_1\, t_1 \mid v_2 t_2) = \left(\dfrac{m}{2\pi k T} \right)^{1/2} \cdot \left(\dfrac{1}{1 - e^{-2\gamma(t_2 - t_1)}} \right)^{1/2} \exp\left(- \dfrac{m}{2kT} \dfrac{(v_2 - v_1 e^{-\gamma(t_2 - t_1)})^2}{1 - e^{-2\gamma(t_2 - t_1)}} \right) \\ W_{v_0}(v, t) = P(v_0, t_0 \mid v, t) \end{cases}} \quad (*)$$

$$\lim_{t_2 \to \infty} P(v_1, t_1 \mid v_2 t_2) = \left(\frac{m}{2\pi k T} \right)^{1/2} \exp\left(- \frac{m}{2kT} \frac{v_2^2}{\cancel{2}} \right)$$

$$\boxed{\begin{cases} P(v_1, t_1 \mid v_2, t_2) \\ W(v, t) = \left(\dfrac{m}{2\pi k T} \right)^{1/2} \exp\left(- \dfrac{m}{2kT} \dfrac{v^2}{\cancel{2}} \right) \end{cases}}$$ Ornstein-Uhlenbeck (**)

Processus gaussien stationnaire. Les moments impairs sont nuls, et sa covariance est :

$$\begin{aligned} \langle v(t_1) \cdot v(t_2) \rangle = C(t_1, t_2) &= \int dv_1\, dv_2\; v_1 \cdot v_2 \cdot \underbrace{W(v_1 t_1, v_2 t_2)}_{= W(v_1 t_1) \cdot P(v_1 t_1 \mid v_2 t_2)} \\ &= \int dv_1\; W(v_1) \cdot v_1 \underbrace{\int dv_2\; v_2 \cdot P(v_1 t_1 \mid v_2 t_2)}_{\overset{(*)}{=} v_1 \cdot e^{-\gamma(t_2 - t_1)}} \\ &= e^{-\gamma(t_2 - t_1)} \underbrace{\int dv_1\; v_1^2\, W(v_1)}_{\overset{(**)}{=} \frac{kT}{m}} \end{aligned}$$

$$\boxed{C(t_1, t_2) = \frac{kT}{m} e^{-\gamma(t_2 - t_1)}}$$

Ce processus est simultanément stationnaire, markovien et gaussien, et par le thm. de Doob cette distribution est bien exponentiellement décroissante.

Relation du processus O.U. et Langevin : – on avait pour Langevin :

$$\underbrace{\frac{dv(t)}{dt} = -\gamma \cdot v(t) + \sqrt{\frac{2\gamma k T}{m}}\, f(t)}$$

⚠ on ne le voit pas ici car en fait on doit avoir un processus statistique et cette eqn. décrit un processus non statistique

; $\langle f(t) \rangle = 0$
$\langle f(t_1) f(t_2) \rangle = \delta(t_1 - t_2)$
C.I. : équilibre thermique : $W(v_0) = \left(\frac{m}{2\pi k T} \right)^{1/2} e^{-\frac{1}{2} \frac{m v_0^2}{kT}}$

– fluctuations de la force $\Rightarrow$ $\langle v \rangle = 0$
$\langle v(t_0)\, v(t) \rangle = \frac{kT}{m} \cdot e^{-\gamma(t - t_0)}$

– hypothèse : – le processus de la force $f(t)$ est un processus gaussien (bruit blanc) (Maxwellienne)

$\Rightarrow$ on va voir que le processus vitesse de Langevin $v(t)$ induit par l'équation de Langevin est identique au processus de O.E. Pour cela, il suffit de vérifier que le bruit blanc induit un processus gaussien, ce qui est évident car une distribution gaussienne reste gaussienne sous changement de variables linéaire

$\Rightarrow$ le bruit blanc induit un processus gaussien, et la covariance est la même

$\Rightarrow$ le processus de Langevin et de O.U. sont les mêmes

– on rappelle qu'il s'agit de processus de thermalisation d'une particule dans un fluide, donc le processus de O.U. décrit les corrélations à l'équilibre.

$W(f_1 t_1 \ldots f_n t_n)$
$= \ldots \exp(-\frac{1}{2} f A f)$
et :
$W(v_1 t_1 \ldots v_n t_n)$
$= \ldots \exp(-\frac{1}{2} v A' v)$
$\Rightarrow$ on passe de l'une à l'autre par chgt. de var. linéaire et on obtient l'autre, qui reste une distribution gaussienne

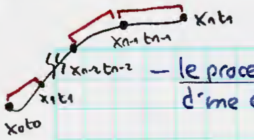
Remarque : – relation entre le point de vue de Langevin et de Fokker-Plank : – contexte : incertitudes sur les perturbations extérieures : on va dire que ces perturbations sont du bruit blanc.

$$\boxed{\underbrace{\frac{dX(t)}{dt} = F(X(t))}_{\text{déterministe}} + \underbrace{T \cdot f(t)}_{\text{bruit blanc ajouté}}}$$

$\Rightarrow$ $X(t)$ devient un processus stochastique
temps de décorrélation du bruit blanc très grand.
$\langle f(t_1) f(t_2) \rangle = \delta(t_1 - t_2)$

– problème : calculer $P(X_1 t_1 \mid X_2 t_2)$

– affirmation : la solution s'obtient de l'équation de Fokker-Plank (Markov faiblement stationnaire)



- le processus induit par le bruit blanc est markovien : soit $f(t)$ une réalisation de la force, comme une solution d'une équation du 1er ordre est unique, on a montré que dans ce cas le processus est markovien

$$W(x_1 t_1 \dots x_n t_n)_f = P_f(x_0 t_0 | x_1 t_1) \cdot \dots \cdot P_f(x_{n-1} t_{n-1} | x_n t_n) \quad ; \; P_f(x_1 t_1 | x_2 t_2) = \delta(x_2 - \phi_f(x_1, t_2 - t_1))$$

- avec une force aléatoire, i.e. plusieurs réalisations de la force, la distribution de $x(t)$:

$$W(x_1 t_1 \dots x_n t_n) = \langle W_f(x_1 t_1 \dots x_n t_n) \rangle_{\text{bruit blanc}}$$

- et le bruit blanc est t.q. $\nexists$ de corrélations entre 2 temps, donc la moyenne se factorise :

$$W(x_1 t_1 \dots x_n t_n) = \langle P_f(x_0 t_0 | x_1 t_1) \rangle_{b.b.} \cdot \dots \cdot \langle P_f(x_{n-1} t_{n-1} | x_n t_n) \rangle_{b.b.} = P(x_0 t_0 | x_1 t_1) \cdot \dots \cdot P(x_{n-1} t_{n-1} | x_n t_n)$$

- de plus c'est évident qu'il est faiblement stationnaire par le discours précédent.
- forme de l'équation de F.P. induite : $x(t)|_{t=t_0} = x_0$, alors :

remplacer x par V ici, car ce processus est défini par V

$a(x_0)$:
$$\frac{dx(t)}{dt} = F(x(t)) + \Gamma f(t) \implies \langle x(t) - x_0 \rangle \cong F(x_0) \cdot (t - t_0) + \Gamma \cdot \underbrace{\langle \int_{t_0}^{t} dt' f(t') \rangle}_{= \int_{t_0}^{t} dt' \underbrace{\langle f(t') \rangle}_{=0}}$$

$$\implies \langle x(t) - x_0 \rangle \simeq F(x_0) \cdot (t - t_0)$$

$$\implies \boxed{a(x_0) = F(x_0)} \text{ dérive} \leftrightarrow \text{déterministe}$$

$b(x_0)$:
$$\langle (x - x_0)^2 \rangle = (F(x_0)(t - t_0))^2 + \Gamma^2 \underbrace{\int_{t_0}^{t} dt_1 \int_{t_0}^{t} dt_2 \underbrace{\langle f(t_1) \cdot f(t_2) \rangle}_{= \delta(t_1 - t_2)}}_{= (t - t_0)}$$

$$\simeq \Gamma^2 (t - t_0) \quad , t \to t_0$$

$$\implies \boxed{b(x_0) = \Gamma^2} \text{ diffusion} \leftrightarrow \text{non déterministe}$$

- Conclusion : on peut ainsi déterminer le processus de Markov faiblement stationnaire à partir de l'éqn. à la Langevin.

Exemple :
$$\begin{cases} \overbrace{\frac{dv}{dt}}^{=0} = \frac{1}{m} F(x) - \gamma v + \Gamma \cdot f(t) \\ \frac{dx}{dt} = v \end{cases}$$

γ t.q. le syst. approche éq. thermique si $t \to \infty$
ex : coïncide avec le choix de Einstein

- on cherche un régime stationnaire de vitesse dans lequel $\frac{dv}{dt} = 0$, et on va obtenir l'équation de Schmolouvski. En régime stationnaire, le processus vitesse obéit à :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{F(x)}{\gamma \cdot m} + \Gamma \cdot f(t) \implies a(x_0) = \frac{F(x)}{\gamma \cdot m} \; ; \; b(x_0) = \Gamma^2$$

$$\implies \frac{\partial}{\partial t} P(x,t) = -\frac{\partial}{\partial x} \left(F(x) \cdot \frac{1}{\gamma m} P(x,t) \right) + \frac{\Gamma^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} P(x,t) \quad \#$$

Définition : - équation de Fokker-Plank à plusieurs variables : - soit $\underline{x}(t) = (x_1(t), \dots, x_k(t))$, alors :

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t} P(\underline{x},t) = -\sum_{i=1}^{k} \frac{\partial}{\partial x_i} \left(a_i(\underline{x}) P(\underline{x},t) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{k} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} \left(b_{ij}(\underline{x}) \cdot P(\underline{x},t) \right)}$$

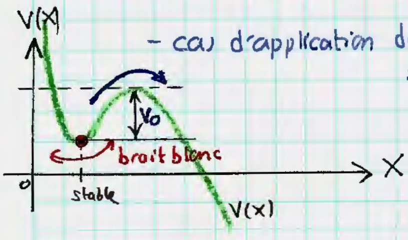
Définition : - équations de Kramers : - c'est un processus vectoriel, une particule dans un environnement aléatoire. Soit $(\underline{x}, \underline{v}) \in$ espace de phase, alors les équations d'évolution sont :

$$\boxed{\begin{aligned} \frac{d\underline{x}}{dt} &= \underline{v} \\ \frac{d\underline{v}}{dt} &= -\gamma \cdot \underline{v} + \frac{F}{m} + \Gamma \cdot f(t) \end{aligned}} \text{ Equations de Kramers} \quad ; \; \Gamma = \sqrt{\frac{2 \gamma k_B T}{m}} \quad ; \; f(t) : \text{bruit blanc}$$

$\Gamma \cdot f(t)$: syst. non conservatif dû au bruit blanc.

- l'équation de Fokker-Plank correspondante est :

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\underline{x},\underline{v},t) = \underline{v} \cdot \underline{\nabla}_x P(\underline{x},\underline{v},t) + \frac{F}{m} \underline{\nabla}_v P(\underline{x},\underline{v},t) = \gamma \left(\underline{\nabla}_v (\underline{v} \cdot P(\underline{x},\underline{v},t)) + \frac{k \cdot T}{m} \Delta_v P(\underline{x},\underline{v},t) \right)$$



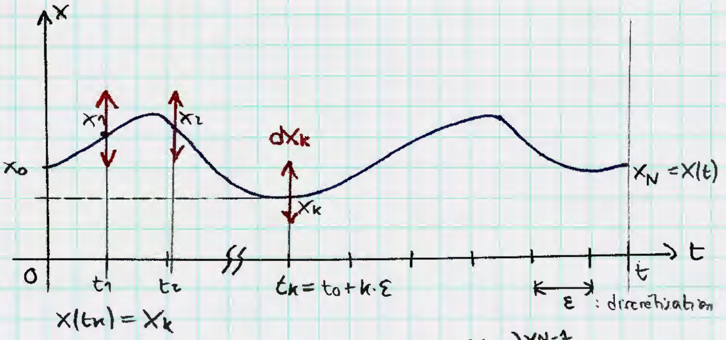
- cas d'application de l'équation de Kramers : problème de la métastabilité, 10 ; $F(x) = -\frac{dV(x)}{dx}$
  $\implies$ proba. que sous l'effet de la force aléatoire, la particule s'échappe du puits de potentiel
  - application : - phénomènes d'activation
    - réactions entre molécules, dissociation de molécules
  - formule de Kramers : - soit τ le temps de vie de la particule dans le puits, alors :

$$\tau \cong 2 \cdot \pi \cdot \gamma \cdot C \cdot \exp\left(\frac{V_0}{k \cdot T} \right) \qquad (\text{Arrhenius})$$

C : constante qui dépend du puits et de sa forme géométrique, courbure.

$\neq$ particule quantique (effet tunnel)
$\to$ intéressant : 2 effets ensemble : activation + effet tunnel : systèmes quantiques ouverts.

<u>Mesure de Wiener</u> : dans le cas du mvt brownien (processus de Markov), on fixe x_N et t, le reste pouvant varier.



$$P(x_1t_1|x_2t_2) = \frac{1}{\underbrace{\sqrt{4\pi(t_2-t_1)D}}_{=\varepsilon\ \forall t_i, t_{i+1}}} \exp\left(-\frac{|x_2-x_1|^2}{2D\underbrace{(t_2-t_1)}_{=\varepsilon}}\right)$$

$$\frac{t-t_0}{N} = \varepsilon$$

points non fixés, x_N est fixé

$$P(x_0t_0|x_1t_1\ldots x_Nt_N)^{dx_1\cdots dx_{N-1}} = \underbrace{P(x_0t_0|x_1t_1)}_{=W(x_1t_1)} \cdot P(x_1t_1|x_2t_2)\cdot\ldots\cdot P(x_{N-1}t_{N-1}|x_N t_N)\,dx_1\ldots dx_{N-1}$$

$$= \left(\frac{1}{\sqrt{4\pi\varepsilon D}}\right)^N \exp\left(-\frac{1}{2D}\cdot\underbrace{\frac{1}{\varepsilon}\sum_{k=1}^{N}(x_k-x_{k-1})^2}_{=\varepsilon\cdot\sum_{k=1}^{N}\frac{(x(t_0+k\varepsilon)-x(t_0+(k-1)\varepsilon))^2}{\varepsilon^2}}\right) dx_1\ldots dx_{N-1}$$

$$= \underbrace{\left(\frac{1}{\sqrt{4\pi D\varepsilon}}\right)^N dx_1\ldots dx_{N-1}}_{:= d[x(\cdot)]} \exp\left(-\frac{1}{2D}\underbrace{\varepsilon\sum_{k=1}^{N}\underbrace{\left(\frac{x(t_0+k\varepsilon)-x(t_0+(k-1)\varepsilon)}{\varepsilon}\right)^2}_{\xrightarrow{\varepsilon\to0}\left(\frac{dx(t)}{dt}\right)^2}}_{\xrightarrow{\varepsilon\to0}\int_{t_0}^{t}dt'\left(\frac{dx(t')}{dt'}\right)^2}\right)$$

$$\boxed{= d[x(\cdot)]\exp\left(-\frac{1}{2D}\int_{t_0}^{t}dt'\left(\frac{dx(t')}{dt'}\right)^2\right) \overset{\text{déf.}}{=} dW_D}$$

– ce qui est la mesure de Wiener définie dans l'espace des chemins continus mais différentiables nulle part. On peut donc intégrer des fonctionnelles qui dépendent d'une réalisation du chemin, ou bien une valeur moyenne sur tous les chemins possibles : soit $F(x(\cdot))$, alors :

$$\boxed{\langle F\rangle = \int_{x(t_0)=x_0}^{x(t)=x} dW_D\ F(x(\cdot))}$$

$$\overset{\text{déf.}}{=} \lim_{\varepsilon\to0}\int_{\mathbb{R}^{N-1}} dx_1\ldots dx_{N-1}\ P(x_0t_0|x_1t_1\ldots x_Nt_N)\ F(x_1,\ldots,x_N)$$

– l'intégrale de chemin est donc définie par le passage à la discrétisation, et la limite $\varepsilon\to0$ (ou bien $N\to\infty$). En fait, la notation avec dW_D est exactement la même que avec les intégrales connues $\int dx f(x)$, sauf que avec dW_D on a une infinité de variables. Une telle intégrale de chemin peut être associée à tout processus de Markov.

<u>Formule de Feynman – Kac</u> : – on peut se ramener à une équation différentielle. Considérons le <u>mouvement brownien avec absorbtion</u> : la particule brownienne n'est plus libre. On se donne la probabilité par unité de temps que la particule soit absorbée au point x :

$$\Omega(x) \geqslant 0$$

– quelle est la probabilité de survie de la particule en (x,t) ? C'est la probabilité qu'elle ne soit pas absorbée en (x,t) :

$$\lim_{\varepsilon\to0}\prod_{k=1}^{N}\left(1-\varepsilon\cdot\Omega(x(t_k))\right) \overset{e^{-x}\sim 1-x}{=} \lim_{N\to\infty}\exp\left(-\varepsilon\sum_{k=1}^{N}\Omega(x(t_k))\right)$$

$$= \exp\left(-\int_{t_0}^{t}dt'\,\Omega(x(t'))\right) := F(x(\cdot))$$

– ce qui est la probabilité pour la réalisation de un seul chemin. Avec plusieurs chemins, on a :

$$\lim_{\varepsilon\to0}\int P(x_0t_0|x_1t_1\ldots x_Nt_N)\cdot\exp\left(-\varepsilon\sum_{k=1}^{N}\Omega(x_k)\right)dx_1\ldots dx_{N-1} = \int P(x_0t_0|x_1t_1)\,e^{-\varepsilon\Omega(x_1)}\cdot\ldots\cdot P(x_{N-1}t_{N-1}|x_Nt_N)\cdot e^{-\Omega(x_N)\cdot\varepsilon}dx_1\ldots dx_{N-1}$$

$$\begin{cases} P(x_0t_0|x_1t_1) = \langle x_0|e^{-(t_1-t_0)H_0}|x_1\rangle \\ H_0 = -D\dfrac{d^2}{dx^2}\end{cases}$$

$$\Rightarrow \lim_{\varepsilon\to 0}\int dx_1\dots dx_{N-1}\; P(x_0t_0|x_1t_1\dots x_Nt_N)\, e^{-\varepsilon\sum_{k=1}^{N}\Omega(x_k)}$$

$$= \int dx_1\dots dx_{N-1}\; \langle x_0|e^{-\varepsilon H_0}|x_1\rangle e^{-\varepsilon\Omega(x_1)}\dots\dots\langle x_{N-1}|e^{-\varepsilon H_0}|x_N\rangle e^{-\varepsilon\Omega(x_N)} \qquad ;\; q|x\rangle = x|x\rangle$$

$$= \int dx_1\dots dx_{N-1}\; \langle x_0|e^{-\varepsilon H_0}e^{-\varepsilon\Omega(q)}|x_1\rangle\dots\dots\langle x_{N-1}|e^{-\varepsilon H_0}e^{-\varepsilon\Omega(q)}|x_N\rangle \qquad ;\; \int dx\,|x\rangle\langle x| = \mathbb{1}$$

$$= \langle x_0|\left(e^{-\varepsilon H_0}e^{-\varepsilon\Omega(q)}\right)^N|x_N\rangle$$

$$= \langle x_0|\left(e^{-(t-t_0)/N\,H_0}e^{-(t-t_0)/N\,\Omega(q)}\right)^N|\overset{=x}{\widetilde{x_N}}\rangle$$

$$\Rightarrow \boxed{\langle F\rangle = \lim_{N\to\infty}\langle x_0|\left(e^{-\frac{t-t_0}{N}H_0}e^{-\frac{t-t_0}{N}\Omega(q)}\right)^N|x\rangle}\quad,\; F = e^{-\int_{t_0}^{t}dt'\,\Omega(x(t'))}$$

__Théorème__ : __formule de Trotter__ : - soit A, B deux opérateurs t.q. $[A,B]\neq 0$, alors

$$\boxed{\lim_{N\to\infty}\left(e^{A/N}e^{B/N}\right)^N = e^{A+B}}$$

__Formule de Feynman-Kac__ : suite : avec la formule de Trotter :

$$\langle F\rangle = \langle x_0|\,e^{-(t-t_0)(H_0+\Omega(q))}|x\rangle$$

$$\|$$

$P_\Omega(x_0t_0|xt)$: pas une distribution réelle de probabilité

$$\boxed{\begin{aligned}\frac{d}{dt}P_\Omega(x_0t_0|xt) &= \left(D\frac{d^2}{dx^2}-\Omega(x)\right)P_\Omega(x_0t_0|xt)\\ P_\Omega(x_0t_0|xt)\Big|_{t=t_0} &= \delta(x-x_0)\end{aligned}}$$

Formule de Feynman-Kac (correspondance entre cette éqn. et l'intégrale fonctionnelle)

- ce résultat est limité à une classe très limitée de fonctions de la forme $F = \exp(-\int_{t_0}^{t}dt'\,\Omega(x(t')))$, mais comme on a une mesure gaussienne (mesure de Wiener), alors l'intégrale est définie par ses moments, et on peut généraliser la classe de fonctions à des polynômes d'ordre quelconque.

__Preuve__ : - __formule de Trotter__ : soit $C = e^{(A+B)/N}$; $D = e^{A/N}e^{B/N}$, alors avec $\|A\| = \sup_{\|\varphi\|=1}\|A\varphi\|$ on doit montrer que : $\lim_{N\to\infty}\|C^N-D^N\| = 0$

On a : i)

$$C = \mathbb{1} + \frac{A+B}{N} + O(1/N^2)$$

$$D = \left(\mathbb{1}+\frac{A}{N}+O(1/N^2)\right)\cdot\left(\mathbb{1}+\frac{B}{N}+O(1/N^2)\right) = \mathbb{1} + \frac{A+B}{N} + O(1/N^2)$$

$$\Rightarrow \|C-D\| = O(1/N^2)$$

ii)

$$\|C\| = \left\|\sum_{k=0}^{\infty}\frac{1}{k!}\left(\frac{A+B}{N}\right)^k\right\| \overset{②}{\leq} \sum_{k=0}^{\infty}\frac{1}{k!}\frac{\|(A+B)^k\|}{N^k} \overset{①}{\leq} \sum_{k=0}^{\infty}\frac{1}{k!}\frac{\|A+B\|^k}{N^k} = e^{\frac{1}{N}\|A+B\|} \overset{②}{\leq} e^{\frac{1}{N}(\|A\|+\|B\|)}$$

$;\; \|A\cdot B\| \leq \|A\|\cdot\|B\|$ ①
$\|A+B\| \leq \|A\|+\|B\|$ ②

$$\|D\| = \left\|\sum_{k=0}^{\infty}\frac{1}{k!}\frac{A^k}{N^k}\sum_{k'=0}^{\infty}\frac{1}{k'!}\frac{B^{k'}}{N^{k'}}\right\|$$

$$\overset{①}{\leq} \left\|\sum_{k=0}^{\infty}\frac{1}{k!}\frac{A^k}{N^k}\right\|\cdot\left\|\sum_{k=0}^{\infty}\frac{1}{k!}\frac{B^k}{N^k}\right\| \overset{②}{\leq} \sum_{k=0}^{\infty}\frac{1}{k!}\frac{\|A^k\|}{N^k}\sum_{k=0}^{\infty}\frac{1}{k!}\frac{\|B^k\|}{N^k}$$

$$\left(= \|e^{A/N}\|\cdot\|e^{B/N}\|\right) \qquad \overset{①}{\leq} \sum_{k=0}^{\infty}\frac{1}{k!}\frac{\|A\|^k}{N^k}\sum_{k=0}^{\infty}\frac{1}{k!}\frac{\|B\|^k}{N^k} = e^{\|A\|/N}e^{\|B\|/N}$$

$$\overset{②}{\leq} \exp\left(\tfrac{1}{N}(\|A\|+\|B\|)\right) \qquad = \exp\left(\tfrac{1}{N}(\|A\|+\|B\|)\right)$$

$$\Rightarrow \|C^N-D^N\| = \left\|\sum_{k=1}^{N}C^{k-1}(C-D)D^{N-k}\right\| \overset{②}{\leq} \sum_{k=1}^{N}\underbrace{\|C^{k-1}(C-D)D^{N-k}\|}_{\overset{①}{\leq}\|C^{k-1}\|\cdot\|C-D\|\cdot\|D\|^{N-k}}$$

$$\overset{①}{\leq} \|C-D\|\sum_{k=1}^{N}\|C\|^{k-1}\|D\|^{N-k}$$

$$\overset{ii)}{\leq} \underbrace{\|C-D\|}_{\overset{i)}{=}O(1/N^2)}\cdot N\cdot\exp\left(\underbrace{\frac{N-1}{N}}_{\to 1}\underbrace{(\|A\|+\|B\|)}_{\leq\,\text{cte}}\right)$$

$$= \frac{1}{N}\cdot\text{cte}$$

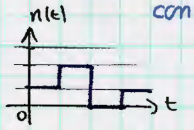
$$= O(1/N)$$

$$\xrightarrow{N\to\infty} 0$$

#

IV. EQUATIONS MAITRESSES

Introduction : – il s'agit d'un processus à valeurs discrètes, ce qui est différent du mouvement brownien qui est continu. Par exemple $n(t)$ = nb. de particules au temps t.



$P(n_1 t_1 | n_2 t_2) = P(n_1 | n_2 t)$

Hypothèse : – processus de Markov faiblement stationnaire. L'objet central de la théorie sera la probabilité de transition par unité de temps :

$$\boxed{W(n_1|n_2) = \lim_{t\to 0} \frac{1}{t} P(n_1|n_2 t)} \quad ; \quad P(n_1|n_2,t)\Big|_{t=0} = \delta_{n_1,n_2}$$

– ainsi pour $n_1 \neq n_2$:

$$P(n_1|n_2,t)\Big|_{t\to 0} \simeq \delta_{n_1,n_2} + W(n_1|n_2)\cdot t + O(t^2)$$

$= a(n_1)$ ↙ somme de toutes les probabilités de transition vers des états différents de n_2

prob. de quitter l'état n_2 dans l'intervalle dt $= \underbrace{\sum_{\substack{n_2 \\ n_1\neq n_2}} W(n_1|n_2)\,dt}_{=a(n_1)}$

$$\Rightarrow \underbrace{P(n_1|n_2\,dt)}_{\text{proba. de transition de } n_1 \text{ vers } n_2 \text{ durant } dt} = \underbrace{\left(1 - a(n_1)\,dt\right)\delta_{n_1,n_2}}_{\text{proba. de rester}} + \underbrace{\overbrace{(1-\delta_{n_1,n_2})}^{=\begin{cases}0 & \text{si } n_1=n_2\\ 1 & \text{si } n_1\neq n_2\end{cases}} W(n_1|n_2)\,dt}_{\text{proba. de sortir}}$$

– chapman–Kolmogorov ⇒

$$\begin{aligned}
P(n_1|n_3,t+dt) &= \sum_{n_2} P(n_1|n_2,t)\,P(n_2|n_3,dt)\\
&= \sum_{n_2} P(n_1|n_2,t)\cdot\left[(1-a(n_2)\,dt)\,\delta_{n_2 n_3} + (1-\delta_{n_2 n_3})\,W(n_2|n_3)\,dt\right]\\
&= P(n_1|n_3 t) - P(n_1|n_3 t)\sum_{\substack{n_2\\ n_2\neq n_3}} W(n_3|n_2)\,dt + \sum_{\substack{n_2\\ n_2\neq n_3}} P(n_1|n_2 t)\,W(n_2|n_3)\,dt
\end{aligned}$$

$$\Rightarrow \frac{P(n_1|n_3,t+dt) - P(n_1|n_3,t)}{dt} = \sum_{\substack{n_2\\ n_2\neq n_3}} \Big(P(n_1|n_2 t)\,W(n_2|n_3) - P(n_1|n_3,t)\,W(n_3|n_2)\Big)$$

$$\overset{dt\to 0}{\Rightarrow} \frac{d}{dt}P(n_1|n_3,t) = \sum_{\substack{n_2\\ n_2\neq n_3}} \Big(P(n_1|n_2 t)\,W(n_2|n_3) - P(n_1|n_3,t)\,W(n_3|n_2)\Big)$$

$$\boxed{\begin{aligned}\frac{d}{dt}P(n,t) &= \sum_{n'\neq n}\Big(\underbrace{P(n',t)\,W(n'|n)}_{\text{terme de gain}} - \underbrace{P(n,t)\,W(n|n')}_{\text{terme de perte}}\Big)\\ P(n,t=0) &= P_0(n)\end{aligned}}$$

EQUATIONS MAITRESSES (vrai lorsque ∃ méc. stat. hors équilibre)

$$W(n|n') \neq W(n'|n)$$

Interprétation : – $n \underset{W(n'|n)}{\overset{W(n|n')}{\rightleftarrows}} n'$: gain / perte

– processus "Birth–Death" ("un pas") : on peut dans ce cas particulier résoudre l'équation.

$$W(n|n') = 0 \quad \forall n' \neq n \pm 1$$

: plus proches voisins : événements coïncidents très rares : par ex. la population ne peut pas augmenter de 2 éléments en m. temps si $\Delta t \to 0$.

⚠ ici on a supposé que $W(n'|n) = W(n|n')$

$$n-1 \underset{r_n}{\overset{g_{n-1}}{\rightleftarrows}} n \underset{r_{n+1}}{\overset{g_n}{\rightleftarrows}} n+1 \underset{r_{n+2}}{\overset{g_{n+1}}{\rightleftarrows}} n+2$$

$$W(n|n+1) := g_n$$
$$W(n|n-1) := r_n$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{d}{dt}P_n(t) = \underbrace{g_n\cdot P_{n-1}(t) + r_n\cdot P_{n+1}(t)}_{\text{gain}} - \underbrace{(g_n + r_n)\,P_n(t)}_{\text{perte}}}$$

EQUATIONS MAITRESSES P.P. VOISINS

Exemples : 1) processus de Poisson : – soit $n(t)$ = # événements survenus jusque au temps t.

$$P(n_1|n_2 t) = \underbrace{\alpha\cdot t}_{\text{homogénéité}} + O(t) \quad ; t\to 0 \quad ; \alpha > 0 \quad ; \quad n_2 = n_1 + 1$$

par rapport au temps ; personne ne quitte la file"

$$= O(t) \qquad n_2 > n_1 + 1$$

$$\Rightarrow W(n_1|n_2) = \alpha\cdot\delta_{n_2,n_1+1}$$

$$\Rightarrow \frac{d}{dt}P_n(t) = \alpha\cdot\left(P_{n-1}(t) - P_n(t)\right)$$

$$\Rightarrow \boxed{\begin{aligned} P_n(t) &= \frac{e^{-\alpha t}(\alpha t)^n}{n!}\\ P_n(t)\big|_{t=0} &= \delta_{n,0}\end{aligned}}$$

2) marche aléatoire asymétrique en temps continu : – probabilité de temps uniforme d'aller à droite ou à gauche

$$\boxed{\frac{dP_n(t)}{dt} = \alpha \cdot P_{n-1}(t) + \beta P_{n+1}(t) - (\alpha+\beta)\, P_n(t)}$$, i.e. $g_n = \alpha \ \forall n$; $r_n = \beta \ \forall n$

3) désintégration : $n(t)$ = nb. noyaux radioactifs ; proba. de décomposition des noyaux indépendante des autres noyaux : modèle de perte uniquement : soit γ = taux de désintégration par atome

$$g_n = 0 \quad \forall n$$
$$r_n = \gamma \cdot n \quad \forall n$$

$$\Rightarrow \frac{dP_n(t)}{dt} = \gamma \cdot (n+1) \cdot P_{n+1}(t) - \gamma \cdot n \cdot P_n(t)$$

$$\Rightarrow \boxed{\begin{array}{l} P_n(t) = \binom{n_0}{n} e^{-\gamma \cdot t \cdot n} (1 - e^{-\gamma \cdot t})^{n_0 - n} \\ P_n(t)\big|_{t=0} = n_0 \end{array}}$$

– méthode de résolution :

$$G(z,t) = \sum_n z^n \cdot P_n(t) \longrightarrow \text{éqn. diff. pour } G(z,t)$$

4) équilibre des photons et de la matière : $n(t)$ = nb. photons au temps t ; $n(t) \in \mathbb{N}$

atomes + photons

On suppose que les atomes ont 2 niveaux énergétiques (système monochromatique), alors en supposant que l'émission se fait indépendamment entre atomes ($\neq$ laser) : système thermique, alors : (de plus on fait l'hypothèse de Markov)

• termes de gain

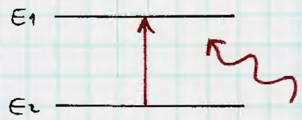
$$g_n = \underbrace{\lambda \cdot n}_{\text{émission induite}} + \lambda$$

coefficient ; émission spontanée

$\lambda = \gamma \cdot N_{E_1}$; N_{E_i} = population des niveaux E_i, $i = 1,2$
γ = taux d'émission par atome

$$\Rightarrow g_n = \gamma \cdot N_{E_1} (n+1)$$

• termes de perte



$$\left.\begin{array}{l} r_n = \mu \cdot n \\ \mu = \gamma \cdot N_{E_2} \end{array}\right\} \Rightarrow r_n = \gamma \cdot N_{E_2} \cdot n$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{dP_n}{dt}(t) = \lambda \cdot n \cdot P_{n-1}(t) + \mu \cdot (n+1) P_{n+1}(t) - \big((\mu+\lambda) \cdot n + \lambda \big) P_n(t)}$$

– est-ce qu'il existe un état stationnaire ? i.e. $d/dt\, P_n(t) = 0$?
– comment fonctionne l'approche à l'équilibre ?
– état stationnaire : dans ce cas $N_{E_i} \neq N_{E_i}(n)$, donc N_{E_i} est une constante $\Rightarrow \lambda$ et μ = cte ln. Dans le cas de l'évolution $\lambda = \lambda(n)$; $\mu = \mu(n)$: $N_{E_1}(t)$; $N_{E_2}(t) \longrightarrow$ 3 éqn. maîtresses différentes pour $N_{E_1}(t)$; $N_{E_2}(t)$; $n(t)$. Dans l'état stationnaire, on fait en plus l'hypothèse que $N_{E_i} \longrightarrow \langle N_{E_i} \rangle$ = cte : néglige les fluctuations

$$0 = \lambda \cdot n \cdot P^s_{n-1} + \mu \cdot (n+1) P^s_{n+1} - \big((\mu+\lambda) \cdot n + \lambda \big) P^s_n$$

$$\Longrightarrow \boxed{P^s_n = C \cdot \left(\frac{\lambda}{\mu}\right)^n} \quad , \ C = \text{cte}$$

$$\frac{\lambda}{\mu} = \frac{N_{E_1}}{N_{E_2}} \overset{\text{équilibre thermique}}{=} e^{-\beta E_1} / e^{-\beta E_2} = e^{-\beta(E_1 - E_2)} \overset{E = \text{cte lors de tout processus émission/absorption}}{=} e^{-\beta\hbar\omega}$$

$$\Longrightarrow P^s_n = C \cdot e^{-\beta\hbar\omega n}$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} P^s_n = 1 \Longrightarrow C \cdot \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} = 1 \Longrightarrow C = 1 - e^{-\beta\hbar\omega}$$

$$\Longrightarrow \boxed{P^s_n = (1 - e^{-\beta\hbar\omega})\, e^{-\beta\hbar\omega n}}$$

$$\langle n \rangle_s = \sum_{n=0}^{\infty} n \cdot P^s_n = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$: formule de Plank statistique de Bose éq. thermique

– si on omet l'effet purement quantique d'émission spontanée λ, alors on n'aurait pas trouvé la stat. de Bose :

‖ statistique de Bose-Einstein éq. thermique $\Longleftrightarrow$ émission spontanée λ

– comment fonctionne l'approche à l'équilibre ? Difficile, et on ne le fera pas. Souvent, l'usage des éq. maîtresses sert à trouver des états stationnaires (à l'éq. ou hors équilibre).

5) réactions chimiques : $A \longrightarrow B + C$, $n_A(t)$, $n_B(t)$, $n_C(t)$: nb. particules de l'espèce A, B, C. Calcul des taux par une théorie microscopique. Soit la réaction :

$$A \underset{\gamma'}{\overset{\gamma}{\rightleftarrows}} B$$

$n(t) = n_B(t)$

- on néglige $n_A(t)$ car on suppose que $n_A \gg n_B \Rightarrow$ fluctuations $n_A \sim 0$, ou bien on injecte des particules A t.q. $n_A(t) = n_A =$ cte $\forall t$.

$$\begin{cases} g_n = \gamma \cdot n_A \\ r_n = \gamma' \cdot n \end{cases} \quad ; \gamma \neq \gamma'$$

$$\Rightarrow \frac{dp_n(t)}{dt} = \gamma \cdot n_A \cdot P_{n-1}(t) + \gamma' \cdot (n+1) \cdot P_{n+1}(t) - (\gamma \cdot n_A + \gamma' \cdot n) P_n(t)$$

- état stationnaire :

$$\boxed{P_n^s = \frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda}} \quad ; \quad \lambda = \frac{\gamma \cdot n_A}{\gamma'}$$

$$\langle n \rangle = \lambda$$

6) Application quantique : $H\phi_n = E_n \phi_n$; $n(t) =$ nombres quantiques ; probabilités de transition entre états données par la règle d'or de Fermi :
$$W(n|n') = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{nn'}|^2 \rho(E_n)$$

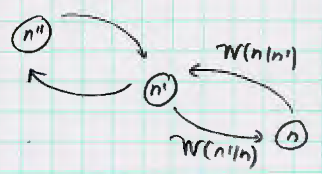
$\Rightarrow$ équation maîtresse sur le spectre de l'hamiltonien H.

Equilibre détaillé : – étude de la solution stationnaire : (valable pour des états stationnaires non équilibre)

$$0 = \sum \left(P_{n'}^s W(n'|n) - P_n^s W(n|n') \right)$$

↳ par un cas particulier si ∃ dynamique microscopique sous-jacente réversible

- alors l'équilibre détaillé est défini par :



$$\boxed{P_{n'}^s W(n'|n) - P_n^s W(n|n') = 0}$$ EQN. MAITRESSES EQUILIBRE DÉTAILLÉ. $\forall n, n'$

- i.e. entre chaque paire d'états, les taux sont t.q. chaque paire est en équilibre. Ceci suit de la "microréversibilité".
- cas particulier :

$$P^s = P^{\text{éq. thermique}}$$

$$\Rightarrow \boxed{e^{-\beta E_{n'}} \cdot W(n'|n) - e^{-\beta E_n} W(n|n') = 0}$$ EQN. MAITRESSES EQUILIBRE THERMIQUE EQUILIBRE DÉTAILLÉ

- une idée pour trouver l'état d'éq. thermique , au lieu de calculer la fct. de partition , on peut utiliser les équations maîtresses. On suppose que cet état existe , alors on construit $W(n|n')$ et $W(n'|n)$ t.q. on puisse satisfaire l'éqn. maîtresse d'équilibre thermique. Par simulation numérique , on détermine $W(n|n')$ et $W(n'|n)$. On détermine des taux simples t.q.

$$\frac{P_{n'}^e}{P_n^e} = e^{-\beta(E_{n'} - E_n)} = \frac{W(n|n')}{W(n'|n)} \quad \Big\} \text{ éq. therm. satisfait et éq. détaillé} \qquad (*)$$

soit le choix de fonction : (pas de motiv. physique)
↳ purement algorithmique.

$$\left.\begin{array}{l} F(x) \quad \text{t.q.} \quad F(x) = x \cdot F(1/x) \\ W(n|n') = F\left(\frac{P_{n'}^e}{P_n^e}\right) \end{array}\right\} \Rightarrow F \text{ satisfait } (*)$$

car $\frac{W(n|n')}{W(n'|n)} = \frac{F(P_{n'}^e/P_n^e)}{F(P_n^e/P_{n'}^e)} = \frac{P_{n'}^e}{P_n^e} \cdot \frac{F\left((P_n^e/P_{n'}^e)^{-1}\right)}{F(P_n^e/P_{n'}^e)} = \frac{P_{n'}^e}{P_n^e}$

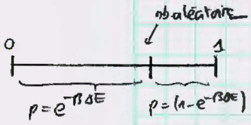
$\Downarrow$

$W(n|n') = F(P_{n'}/P_n) = F\left(e^{-\beta(E_{n'}-E_n)}\right)$

on choisit souvent

$$F(x) = \min(x ; 1)$$

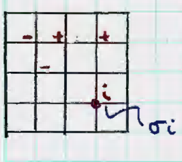
$$\Rightarrow \boxed{W(n|n') = \begin{cases} 1 & E_{n'} - E_n \leq 0 \\ e^{-\beta(E_{n'}-E_n)} & E_{n'} - E_n > 0 \end{cases}}$$



simulation de l'évolution induite par l'équation maîtresse : (par ordinateur)
(1) générer un état n' à partir d'un état n
(2) calculer $E_{n'} - E_n = \Delta E$ (compliqué : résoudre le pb.)
(3) $\Delta E \leq 0 \longrightarrow$ on sélectionne l'état n' (probabilité 1)
$\Delta E > 0 \longrightarrow$ on retient n' avec probabilité $\exp(-\beta(E_{n'} - E_n))$, $\beta = 1/kT$
(4) recommence la procédure (beaucoup de fois)
$\Rightarrow$ réalise le processus stochastique : trouve la statistique de l'équilibre thermique

Méthode de Monte-Carlo Metropolis

Exemple : dynamique stochastique d'un modèle d'Ising : $\omega = \{\sigma_1, \ldots, \sigma_N\}$; $\sigma_i = \pm 1$



$$H(\omega) = -\sum_{i<j} J_{ij}\, \sigma_i \cdot \sigma_j \quad ; \quad J_{ij} > 0 \quad ; \quad J(|i-j|) \longrightarrow 0 \text{ si } |i-j| \to \infty$$

$\exists\ 2^N$ configurations ; processus de Markov :

$$t \longrightarrow \omega(t)$$

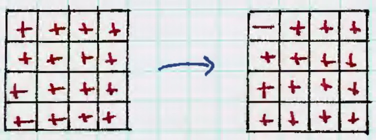
- l'agitation thermique fait que $\exists$ probabilités de retournement du spin en fct. du temps. Soit :

$\omega^{(k)}$ = configuration obtenue de ω par retournement du spin au site k

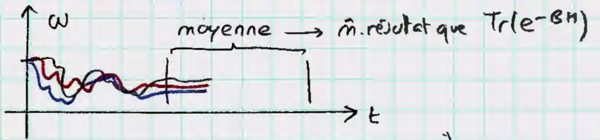
$$\mathcal{W}(\omega|\omega') = \begin{cases} 0 & \omega' \neq \omega^{(k)} \quad : \exists\, 1 \text{ spin retourné à la fois uniquement} \\ \dfrac{\mathcal{W}(\omega|\omega^{(k)})}{\mathcal{W}(\omega^{(k)}|\omega)} = \exp\left(-\beta\left(H(\omega^{(k)}) - H(\omega)\right)\right) & \text{sinon} \end{cases}$$

$$H(\omega^{(k)}) - H(\omega) = 2\cdot\sigma_k \sum_{j\neq k} J_{kj}\,\sigma_j$$

- algorithme de metropolis : on part d'une configuration où tous les spins sont +, retourne 1 spin $\omega^{(k)}$ au hasard



- $E_{n'} - E_n$: retient une configuration, génère une nouvelle configuration, etc., le temps étant le paramètre d'évolution (on a en plus la visualisation de la dynamique)



<u>Dynamique de l'équation maitresse</u> : - on suppose i) l'équilibre détaillé réalisé ; ii) nb. états possibles fini (ex : spin : 2^N)

$\longrightarrow$ on peut résoudre l'éqn. maitresse par des méthodes spectrales (diag. matrice)

- hyp : iii) $\exists$ état stationnaire $P_n^s > 0$

$$p(t) = \begin{pmatrix} p_1(t) \\ \vdots \\ p_N(t) \end{pmatrix}$$

$$\boxed{\frac{dp(t)}{dt} = M\cdot p(t)} \quad ; \quad M_{nm} = \mathcal{W}(m|n) - \delta_{m,n}\sum_{j=1}^{N}\mathcal{W}(n|j)$$

- propriétés de la matrice M :
  i) $M_{nm} > 0 \quad \forall n \neq m$
  ii) $\sum_{n=1}^{N} M_{nm} = 0$

  } MATRICE STOCHASTIQUE

- soit :

$$\boxed{\tilde{M}_{nm} = \frac{1}{\sqrt{P_n^s}} M_{nm}\sqrt{P_m^s}}$$

- alors : équilibre détaillé $\Longrightarrow \tilde{M}_{nm} = \tilde{M}_{mn}$
- vérification :

$$\frac{1}{\sqrt{P_n^s}}\Big(\mathcal{W}(m|n) - \underbrace{\cancel{\delta_{m,n}\sum_{j=1}^{N}\mathcal{W}(n|j)}}_{\text{diagonal}}\Big)\sqrt{P_m^s} = \frac{1}{\sqrt{P_m^s}}\Big(\mathcal{W}(n|m) - \underbrace{\cancel{\delta_{n,m}\sum_{j=1}^{N}\mathcal{W}(m|j)}}_{\text{diagonal}}\Big)\sqrt{P_n^s}$$

$$\Longrightarrow \frac{1}{\sqrt{P_n^s}}\mathcal{W}(m|n)\sqrt{P_m^s} = \frac{1}{\sqrt{P_m^s}}\mathcal{W}(n|m)\sqrt{P_n^s}$$

$$\Longrightarrow \mathcal{W}(m|n)\,P_m^s = \mathcal{W}(n|m)\,P_n^s$$

$$\Longrightarrow \mathcal{W}(m|n)\,P_m^s - \mathcal{W}(n|m)\,P_n^s = 0$$

↑ oui car l'équilibre détaillé est réalisé

- on peut diagonaliser $\tilde{M}_{nm}$, résoudre, puis revenir en arrière à M_{nm} : $\exists\,\tilde{\varphi}^{(k)}$, $k = 1,\dots,N$ t.q.

$$\tilde{M}\,\tilde{\varphi}^{(k)} = \lambda_k\,\tilde{\varphi}^{(k)} \quad ; \quad \tilde{\varphi}^{(k)} = \left(\tilde{\varphi}_1^{(k)},\dots,\tilde{\varphi}_N^{(k)}\right)$$

<u>Proposition</u> : $\lambda_k \leq 0 \quad \forall k = 1,\dots,N$

<u>Preuve</u> : - à montrer : $\langle\tilde{\phi}|\tilde{M}\tilde{\phi}\rangle < 0$: la forme quadratique est définie négative

$$\langle\tilde{\phi}|\tilde{M}\tilde{\phi}\rangle = \sum_{nm=1}^{N}\tilde{\phi}_n\frac{1}{\sqrt{P_n^s}}M_{nm}\sqrt{P_m^s}\,\tilde{\phi}_m$$

$$= \sum_{nm=1}^{N}\left\{\tilde{\phi}_n\frac{1}{\sqrt{P_n^s}}\mathcal{W}(m|n)\sqrt{P_m^s}\,\tilde{\phi}_m - \tilde{\phi}_n^2\,\mathcal{W}(n|m)\right\} \quad ; \quad x_n = \frac{\tilde{\phi}_n}{\sqrt{P_n^s}}$$

$$= \sum_{nm=1}^{N} x_n\cdot x_m\,\mathcal{W}(m|n)\,P_m^s - \sum_{nm=1}^{N} x_n^2\,\mathcal{W}(n|m)\,P_n^s$$

$$= \sum_{nm=1}^{N} x_n \cdot x_m \cdot W(m|n)\, P_m^s - \frac{1}{2}\sum_{nm=1}^{N} x_n^2 \underbrace{W(n|m)\, P_n^s}_{\substack{= W(m|n) P_m^s \\ \text{(équilibre détaillé)}}} - \frac{1}{2}\underbrace{\sum_{nm=1}^{N} x_n^2\, W(n|m)\, P_n^s}_{n\to m\ ;\ m\to n \quad \text{(indices muets)}}$$

$$= \sum_{nm=1}^{N} x_n \cdot x_m\, W(m|n)\, P_m^s - \frac{1}{2}\sum_{nm=1}^{N} x_n^2\, W(m|n)\, P_m^s - \frac{1}{2}\sum_{nm=1}^{N} x_m^2\, W(m|n)\, P_m^s$$

$$= -\frac{1}{2}\sum_{nm=1}^{N} W(m|n)\, P_m^s \cdot (-x_n \cdot x_m \cdot 2 + x_n^2 + x_m^2)$$

$$= \underset{<0}{-\frac{1}{2}} \sum_{nm=1}^{N} \underbrace{W(m|n)}_{>0}\, \underbrace{P_m^s}_{>0}\, \underbrace{(x_n - x_m)^2}_{\geq 0} \leq 0$$

$\Rightarrow$ la forme est négative, donc les valeurs propres sont négatives.

- le vect. propre de l'état stationnaire a une valeur propre nulle :

$$\tilde{\Psi}_m^{(1)} = \sqrt{p_m^S} \quad \Rightarrow (\tilde{M}\tilde{\Psi}^{(1)})_k = \sum_{j=1}^{N} \tilde{M}_{kj}\, \tilde{\Psi}_j^{(1)} = \sum_j \frac{1}{\sqrt{P_k^s}} M_{kj} P_j^s = \underbrace{\sum_{kj} M_{kj} P_j^s}_{=0 \text{ p. déf. état stat.}}$$

- les autres solutions : valeurs propres négatives $\Rightarrow$ on s'approche exponentiellement vite de l'état stationnaire

$$\frac{d}{dt} p(t) = M(t)\, p(t) \quad \Rightarrow \quad p(t) = \underbrace{\exp(M(t))}_{\text{dans la base qui diagonalise : } \exp(-|D|\cdot t)} \cdot P(0)$$

$p(t) = (p_1(t), \dots, p_N(t))$

de Boltzmann (preuve)

Théorème : "H" : on suppose que $\exists$ état stationnaire t.q. $P_n^s > 0$. Soit $f(x)$ strictement convexe pour $x \geq 0$ bornée inférieurement ($f''(x) > 0$, $x \geq 0$, $f(x) \geq a$), alors :

$$\boxed{H(t) := \sum_n P_n^s \cdot f\left(\frac{P_n(t)}{P_n^s}\right)} \quad ; \quad x_n(t) := \frac{P_n(t)}{P_n^s}$$

alors $H(t)$ est monotone décroissante au cours du temps ($H(t)$: fct. Lyapunov).

Preuve :
$$\frac{dH}{dt}(t) = \sum_n P_n^s \frac{d}{dt} f\left(\frac{P_n(t)}{P_n^s}\right)$$
$$= \sum_n \cancel{P_n^s} \cdot f'(x_n(t)) \frac{dP_n(t)}{dt} \cdot \frac{1}{\cancel{P_n^s}}$$
$$= \sum_n f'(x_n(t)) \Big(\sum_m [P_m(t)\, W(m|n) - \underbrace{P_n(t)\, W(n|m)}_{n \leftrightarrow m}] \Big)$$
$$= \sum_{nm} P_m^s\, W(m|n) \cdot \big(x_m(t)\, f'(x_n) - x_m(t)\, f'(x_m(t)) \big) \qquad (1)$$

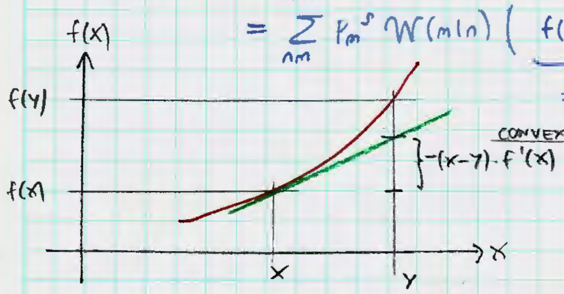
- on a besoin de ce lemme intermédiaire : soit a_n une suite quelconque de nombres, alors :
$$\sum_{nm} P_m^s\, W(m|n)\, (a_n - a_m) = 0 \qquad \forall\, a_n$$

- ceci car :
$$\sum_{nm} P_m^s\, W(m|n)\, (a_n - a_m) = \sum_n a_n \Big(\underbrace{\sum_m \big(P_m^s\, W(m|n) - P_n^s\, W(n|m)\big)}_{=0 \text{ car c'est l'éq. de l'état stationnaire}} \Big)$$

- soit : $a_n = f(x_n(t)) - x_n \cdot f'(x_n(t))$

$$\Rightarrow \sum_{nm} P_m^s\, W(m|n) \cdot \big(f(x_n) - f(x_m) - (x_n \cdot f'(x_n) - x_m \cdot f'(x_m)) \big) = 0 \qquad (2)$$

- on additionne (1) et (2) :
$$\frac{dH}{dt}(t) = \sum_{nm} P_m^s\, W(m|n) \big(x_m(t)\, f'(x_n) - \cancel{x_m(t) \cdot f'(x_m(t))} + f(x_n) - f(x_m) - x_n f'(x_n) + \cancel{x_m f'(x_m)} \big)$$
$$= \sum_{nm} P_m^s\, W(m|n) \big(\underbrace{f(x_n) - f(x_m) + (x_m - x_n)\, f'(x_n)}_{} \big)$$
$$= -\big(f(\underset{Y}{x_m}) - f(\underset{X}{x_n}) - (\underset{Y}{x_m} - \underset{X}{x_n}) \cdot f'(x_n) \big) \longrightarrow \text{CONVEXITÉ !}$$



CONVEXITÉ
$$\Rightarrow f(Y) - f(X) \geq (Y - X) \cdot f'(X)$$
$$\Rightarrow f(Y) - f(X) - (Y - X) \cdot f'(X) \geq 0$$

$$\Rightarrow \frac{dH}{dt}(t) \leq 0 \qquad \#$$

vrai encore si le graphe est connecté (∄ cercle isolé)

<u>Corollaire</u> : – on suppose que : i) ∃! état d'équilibre ($\cup$ et pas $\vee\!\vee$)

ii) $W(n|m) > 0 \quad \forall n,m$: tous les états sont connectés entre eux (∄)

iii) $f(x)$ strictement convexe

– alors : $$\lim_{t\to\infty} P_n(t) = P_n^s \qquad \forall\, P_n(0) = P_n(t)\big|_{t=0} \quad \text{C.I.}$$

<u>Preuve</u> : – on a : $\lim_{t\to\infty} \frac{dH(t)}{dt} = 0$ car $H(t)$ bornée inférieurement par a, et est monotone décroissante.

– avec :
$$\underbrace{\frac{dH}{dt}}_{0 \,\leftarrow\, t\to\infty} = -\sum_m \underbrace{P_m^s\, W(m|n)}_{>0} \left(f(x_m) - f(x_n) - (x_m - x_n)\cdot f'(x_n) \right)$$

$$\Longrightarrow \lim_{t\to\infty} \left(f(x_m(t)) - f(x_n(t)) - (x_m(t) - x_n(t))\, f'(x_n(t)) \right) = 0 \qquad \forall n,m \quad ; \; x_n(t) = \frac{P_n(t)}{P_n^s} \qquad (1)$$

– D.L. Taylor limité : $f(x_m) = f(x_n) + (x_m - x_n) f'(x_n) + \frac{1}{2}(x_m - x_n)^2 f''(\bar{x}_n)$

$$f(x_m) - f(x_n) - (x_m - x_n)\cdot f'(x_n) = \frac{1}{2!}(x_m - x_n)^2 \underbrace{f''(\bar{x}_n)}_{\geq \delta > 0} \quad , \bar{x}_n \in [x_n, x_m]$$

– dans (1) $\Longrightarrow$
$$\lim_{t\to\infty} \frac{1}{2!}(x_m - x_n)^2 \cdot \delta = 0$$
$$\Longrightarrow \lim_{t\to\infty} |x_m(t) - x_n(t)| = 0$$
$$\Longrightarrow \lim_{t\to\infty} \left(\frac{P_m(t)}{P_m^s} - \frac{P_n(t)}{P_n^s} \right)$$

– fixons m, posons $C(t) = P_m(t) / P_m^s$, alors :
$$\lim_{t\to\infty} \left(P_n(t) - C(t)\cdot P_n^s \right) = 0 \qquad (*)$$

– avec la normalisation : $\sum_{n=1}^N P_n^s = 1$
$$\sum_{n=1}^N \left(P_n(t) - C(t)\cdot P_n^s \right) = \underbrace{\sum_{n=1}^N P_n(t)}_{=1} - C(t) \underbrace{\sum_{n=1}^N P_n^s}_{=1}$$
$$\Longrightarrow \lim_{t\to\infty} \Big(\underbrace{\sum_{n=1}^N P_n(t)}_{=1} - C(t) \Big) = 0$$
$$\Longrightarrow \lim_{t\to\infty} C(t) = 1$$

– donc dans (*) on a :
$$\lim_{t\to\infty} \left(P_n(t) - C(t) P_n^s \right) = \lim_{t\to\infty} P_n(t) - P_n^s \underbrace{\lim_{t\to\infty} C(t)}_{=1} = \lim_{t\to\infty} P_n(t) - P_n^s = 0$$
$$\Longrightarrow P_n^s = \lim_{t\to\infty} P_n(t) \qquad \#$$

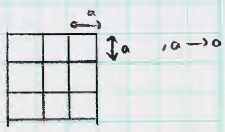
<u>Remarque</u> : <u>théorème H</u> : soit $f(x) = x\cdot \ln(x) \Longrightarrow$
$$\boxed{H(t) = \sum_n P_n(t) \ln\left(\frac{P_n(t)}{P_n^s} \right)}$$

i) $\Sigma = \Sigma_p \otimes \Sigma_q \Longrightarrow H(\Sigma_p \otimes \Sigma_q) = H(\Sigma_p) + H(\Sigma_q)$

ii) $\lim_{t\to\infty} H(t) = 0$

– situation thermodynamique : à l'équilibre
$$S^e = -k_B \cdot \sum_{n\geq 1} P_n^e \ln(P_n^e)$$

– on définit une <u>entropie hors-équilibre</u> dans le cadre de notre processus :
$$\boxed{S(t) = -k_B \cdot H(t) + S^e}$$



– la limite du continu de ce modèle peut redonner les résultats de Fokker-Plank

<u>Microréversibilité</u> : – la réversibilité c'est l'invariance des équations sous le renversement du temps : invariance par <u>renversement du temps</u>.

– hypothèses : théorie classique

– cadre conceptuel : système de N particules $\{q_k, p_k\}_{k=1}^N = \omega$

$$\begin{cases} \dfrac{dq_k}{dt} = \dfrac{\partial H}{\partial p_k} \\ \dfrac{dp_k}{dt} = -\dfrac{\partial H}{\partial q_k} \end{cases}$$

$$H\left((q_k,p_k)_{k=1}^{N} \right) = H(\omega)$$

- H est une fonction paire des p_k, p.ex. hamiltonien standard sans champ magnétique :

$$H(\omega) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{p_k^2}{2m} + \sum_{i<j} V(q_i,q_j)$$

- pas vrai avec un champ magnétique : $p_k \to (p_k - eA_k)$. Sous l'évolution :

$$\omega(t) = \phi_t(\omega_0)$$

- on suppose que $\exists\, \rho_e(\omega)$ $\int d\omega\, \rho_e(\omega) = 1$ t.q. $\rho_e(\phi_t(\omega)) = \rho_e(\omega)$, i.e. ρ_e reste invariant sous l'évolution. Par exemple

$$\rho_e(\omega) = \frac{1}{Z} e^{-\beta H(\omega)} \longrightarrow \text{permet de tirer les C.I.}$$

- en particulier $H(\phi_t(\omega)) = H(\omega)$. Intéressons-nous à l'évolution de certaines observables sur l'espace de phase :

méc. classique
$$\begin{cases} Y(\omega) = \{ Y_1(\omega), Y_2(\omega), \dots, Y_n(\omega) \} & \equiv \text{collection d'observables macroscopiques} \\ Y_{\omega_0}(t) = Y(\phi_t(\omega_0)) \end{cases}$$

$$Y_i = \{Y_{i,1}, \dots, Y_{i,n}\} = \{ Y_1(t_i), \dots, Y_n(t_i) \}$$

- on veut faire une connexion entre cette évolution et le processus stochastique. Le processus stochastique associé à $Y(t)$ est défini par :

$$\left\{ W(Y_1 t_1, \dots, Y_n t_n) = \underbrace{\int d\omega}_{\substack{\text{distribution} \\ \text{C.I.}}}\, \delta(Y_1 - Y_\omega(t_1)) \cdot \delta(Y_2 - Y_\omega(t_2)) \cdots \delta(Y_n - Y_\omega(t_n)) \underbrace{\rho_e(\omega)}_{\substack{\text{distribution} \\ \text{C.I.}}} \right.$$

$\Longrightarrow$ l'aléatoire vient de la méconnaissance de la C.I.

- c'est le processus stochastique hérité de la mécanique.

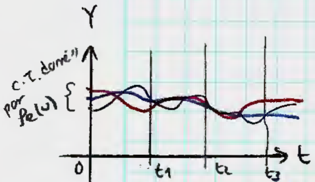
$$\begin{cases} P(Y_0,0 \mid Y,t) = \dfrac{W(Y_0,0\,;Y,t)}{W(Y_0,0)} & : \text{proba. transition } Y_0 \to Y \text{ en } t \\ \mathcal{W}(Y_0 \mid Y) = \dfrac{\partial}{\partial t} P(Y_0,0 \mid Y\, t)\Big|_{t=0} & : \text{taux de transition } Y_0 \to Y \end{cases}$$

- ce processus stochastique est stationnaire

$$W(Y,t+\tau) = \int d\omega\, \delta(Y - Y_\omega(t+\tau))\, \rho_e(\omega)$$

$$Y_\omega(t+\tau) = Y_{\omega(\tau)}(t) \quad \text{car} \quad \omega(t+\tau) = \phi_{t+\tau}(\omega) = \phi_\tau(\phi_t(\omega)) \quad \text{et } Y_\omega(t) = Y(\phi_t(\omega))$$

$$\begin{aligned} \Longrightarrow W(Y,t+\tau) &= \int d\omega\, \rho_e(\omega)\, \delta(Y - Y_{\omega(\tau)}(t)) \quad ; \quad \omega \to \omega(\tau) = \phi_\tau(\omega) \overset{\text{Liouville}}{\Longrightarrow} d\omega = d\omega(\tau) \\ &= \int d\omega(\tau)\, \rho_e(\omega(\tau))\, \delta(Y - Y_{\omega(\tau)}(t)) \quad ; \quad \rho_e \text{ invariant} \\ &= \int d\omega\, \rho_e(\omega)\, \delta(Y - Y_\omega(t)) \\ &= W(Y,t) \qquad \# \end{aligned}$$



- on peut faire le même genre de démonstration pour les autres proba. transition. $W(Y)$ est donc la distribution d'équilibre des observables $Y_1, \dots, Y_n$: $\boxed{W(Y) = P^s(Y)}$

<u>Proposition</u> : $\quad P^e(Y_0)\, \mathcal{W}(Y_0 \mid Y) = P^e(Y)\, \mathcal{W}(Y \mid Y_0) \qquad$ (équilibre détaillé)

<u>Preuve</u> : - on doit donc voir que l'invariance sous le renversement du temps de la mécanique $\Longrightarrow$ équilibre détaillé.
On ne s'intéresse pas à savoir si le processus est de Markov, les corrélations supérieures, etc. cf. plus loin.

<u>Renversement du temps en mécanique classique</u> :

$$\left. \begin{aligned} t &\to -t = \bar{t} \\ q &\to q = \bar{q} \\ p &\to -p = \bar{p} \end{aligned} \right\} \quad \bar{\omega} = \{(\bar{q},\bar{p})\}_{k=1}^{N}$$

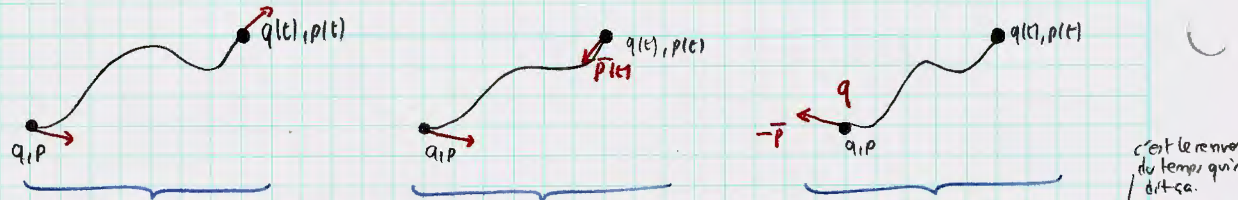
$$\Longrightarrow H(\omega) = H(\bar{\omega}) \quad \text{car } H = H(p,q) \text{ et } H \text{ est paire dans les } p.$$

$H(\omega) = H(\bar{\omega}) \Rightarrow$

<u>Lemme</u> : $\quad \phi_{\bar{t}}(\bar{\omega}) = \overline{\phi_t(\omega)}$

Interprétation: – avec $\phi^{-1}_t = \phi_{-t} = \phi_{\bar{t}}$, alors:

$$\phi_{\bar{t}}(\bar{\omega}) = \overline{\phi_t(\omega)} \iff \bar{\omega} = \phi^{-1}_{\bar{t}}\left(\overline{\phi_t(\omega)}\right) = \phi_t\left(\overline{\phi_t(\omega)}\right)$$



$\phi_t(\omega) = (q(t), p(t))$, $t = 0$; $\overline{\phi_t(\omega)} = (q(t), -p(t))$, $t = t$; $\phi_t\left(\overline{\phi_t(\omega)}\right) = \bar{\omega} = (q, -p)$, $t = 2t$

→ c'est une manière opérationelle de vérifier que on n'a pas violation du renversement du temps.

Preuve: $\begin{cases} \phi_{\bar{t}}(\bar{\omega}) = (q(-t), p(-t)) & (t \to -t) \quad ① \\ \overline{\phi_t(\omega)} = (q(t), -p(t)) & (p \to -p) \; H(p,q) = H(\bar{p},\bar{q}) \quad ② \end{cases}$

$$\begin{cases} \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial p} \\ \frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{\partial H}{\partial q} \end{cases} \longrightarrow \left.\begin{aligned} \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} &= -\frac{\partial H(\bar{p},\bar{q})}{\partial \bar{p}} \\ -\frac{\partial \bar{p}}{\partial t} &= -\frac{\partial H(\bar{p},\bar{q})}{\partial \bar{q}} \end{aligned}\right\} \; p \to -p \quad ②$$

$$\searrow \left.\begin{aligned} -\frac{\partial q}{\partial t} &= \frac{\partial H}{\partial p} \\ -\frac{\partial p}{\partial t} &= -\frac{\partial H}{\partial q} \end{aligned}\right\} \; t \to -t \quad ①$$

m̂. éqn. différentielle

– il reste à vérifier que les C.I. sont les mêmes:

$$\left.\begin{cases} \phi_{\bar{t}=0}(\bar{\omega}) = \phi_0(\bar{\omega}) = \mathbb{1}\bar{\omega} = \bar{\omega} = (q_0, -p_0) \\ \overline{\phi_{t=0}(\omega)} = \overline{\mathbb{1}\omega} = \bar{\omega} = (q_0, -p_0) \end{cases}\right\} \text{m̂. C.I.}$$

Rappel: $\omega = \{pq\}_i^N$; $H = H(\omega)$; $t \to \phi_t(\omega) = \omega(t)$; $\rho^e(\omega)$ t.q. $\rho^e(\omega) = \rho^e(\phi_t(\omega))$; $Y_i(\omega)$, $i = 1 \dots N$

$Y_\omega(t) = Y(\phi_t(\omega)) \longrightarrow W(Y_1t_1 \dots Y_nt_n) = \int d\omega\, \rho^e(\omega)\, \delta(Y_1 - Y_1(\phi_{t_1}(\omega))) \dots \delta(Y_n - Y_n(\phi_{t_n}(\omega)))$; $P(Y_0, 0 | Y, t) = \frac{W(Y_0 0 | Y, t)}{W(Y_0, 0)}$

– microréversibilité: invariance sous le renversement du temps: $H(\omega) = H(\bar{\omega})$

Remarque: – on fait les hyp. nécessaires pour la présentation, mais dont on peut s'affranchir:

(preuve de la première proposition) i) $Y(\omega) = Y(\bar{\omega})$: observable paire dans les qtté de mouvement ii) $\rho^e(\omega) = \rho^e(\bar{\omega})$

$$\Rightarrow Y_\omega(t) = Y(\phi_t(\omega)) \overset{\text{inv. sous renv. temps}}{=} Y\left(\overline{\phi_t(\omega)}\right) = Y(\phi_{\bar{t}}(\bar{\omega})) = Y_{\bar{\omega}}(\bar{t}) = Y_{\bar{\omega}}(-t) \quad ⊛$$

$$W(Y_0, 0 | Y, t) = \int d\omega_0\, \rho^e(\omega_0)\, \delta(Y_0 - Y_{\omega_0}(0)) \cdot \delta(Y - Y_{\omega_0}(t)) \quad ; \; d\omega_0 = d\bar{\omega}_0$$

$$= \int d\bar{\omega}_0\, \rho^e(\bar{\omega}_0)\, \delta(Y_0 - Y_{\bar{\omega}_0}(0)) \cdot \delta(Y - Y_{\bar{\omega}_0}(t))$$

$$\overset{⊛}{=} \int d\omega_0\, \rho^e(\omega_0)\, \delta(Y_0 - Y_{\omega_0}(0)) \cdot \delta(Y - Y_{\omega_0}(-t))$$

$$= W(Y_0, 0 | Y, -t) = W(Y, -t | Y_0, 0) = W(Y, 0 | Y_0, t)$$

$$W(Y_0, 0 | Y, t) = W(Y_0, -t | Y, 0) \quad : \text{invariance sous les translations dans le temps}$$

$$= W(Y, 0 | Y_0, -t) \quad : \text{symétrie par rapport à l'échange des variables}$$

nouveau

– conclusions:

i) $\langle Y_i(0) Y_j(t) \rangle = \int dY_0 dY\; Y_{0i} \cdot Y_j \underbrace{W(Y_0, 0 | Y, t)}_{= W(Y, 0 | Y_0, t)} = \langle Y_i(t) Y_j(0) \rangle$

ii) $P(Y_0, 0 | Y, t) = \frac{W(Y_0, 0 | Y, t)}{W(Y_0, 0)} = \frac{W(Y, 0 | Y_0, t)}{W(Y_0, 0)} = \frac{W(Y)}{W(Y_0)} \cdot \frac{W(Y, 0 | Y_0, t)}{W(Y)} = \frac{W(Y)}{W(Y_0)} \cdot P(Y, 0 | Y_0, t)$; $W(Y_0, 0) = W(Y_0)$

$$\rho^e(Y) = W(Y) = \int d\omega\, \rho^e(\omega)\, \delta(Y - Y_\omega(0))$$

$$\Rightarrow \mathcal{W}(Y_0 | Y) = \frac{W(Y)}{W(Y_0)} \mathcal{W}(Y | Y_0)$$

$$\Rightarrow \rho^e(Y_0)\, \mathcal{W}(Y_0 | Y) = \rho^e(Y)\, \mathcal{W}(Y | Y_0) \quad ⋇$$

⟹ l'équilibre détaillé est une conséquence de la microréversibilité dans le cadre des éqn. maîtresses.

– exemple: – fluctuations de la densité d'un gaz au cours du temps.

Relations de réciprocité de Onsager: – lois entre les courants et gradients (p.ex. loi d'Ohm, conductibilité thermique, etc.) : état stationnaire hors équilibre.

(~ 1940)

- idée de Onsager : le système réagit de la même façon qu'il soit légèrement perturbé, ou bien soumis à transport.

Hypothèses :

$\alpha = Y(\omega) - Y^*$ (Y^* : équilibre)

i) $\boxed{p^e(\omega) = \frac{1}{Z} e^{-\beta H(\omega)}}$: état d'équilibre thermique

(on peut les vérifier dans certains cas)

ii) A l'équilibre, la thermodynamique donne une fct. d'entropie des variables extensives : $S(Y_1, \dots, Y_n)$

$\{S_{ij}\} = \left\{ \frac{\partial^2 S(Y_1 \dots Y_n)}{\partial Y_1 \dots \partial Y_n} \right\}$ définie négative

déf. de P^e par de S : on suppose pouvoir connaître S avec la thermodynamique

peut varier, mais toujours à l'équilibre

$\alpha(\omega) := Y(\omega) - Y^e$; $Y^e = \int dY\, Y_j(\omega)\, P^e(\omega)$, $\alpha(\omega)$ = écarts à l'éq. (moyenne = 0)

Einstein : $\boxed{p^e(\alpha) = \frac{1}{\text{normalisation}} \cdot \exp\left(\frac{S(\alpha)}{k_B}\right)}$ $\longleftrightarrow$ $S = k_B \cdot \ln(P(\alpha))$

$Z(P,T)$
$F = k \cdot T \cdot \ln(Z)$
$S = \frac{\partial F}{\partial T}$

iii) les déviations à l'équilibre $\alpha(\omega)$ sont faibles $\Rightarrow$ à l'équilibre (1^{er} ordre nul)

$$S(\alpha) = S(Y^e) - \frac{1}{2} \sum_{ij} \underbrace{\frac{\partial^2 S}{\partial Y_i \partial Y_j}}_{:= S_{ij}} \cdot \alpha_i \cdot \alpha_j + \dots$$

ici on va dire que on connaît S sur une base phénoménologique (on suppose que S nous est donné)

$$\Rightarrow \boxed{p^e(\alpha) = \sqrt{\frac{\det S}{(2\pi k_B)^n}} \exp\left(-\tfrac{1}{2}(\alpha, S\alpha)\right)}$$

iv) régression des fluctuations : $\langle \alpha_j(t) \rangle_{\alpha_0} = \int d\alpha\, \alpha_j\, P(\alpha_0, 0 | \alpha, t)$ (fixe la C.I.), on dit que $\exists$ une loi d'évolution linéaire :

$$\boxed{\frac{d}{dt} \langle \alpha_i(t) \rangle_{\alpha_0} = - \sum_{j=1}^{n} G_{ij} \langle \alpha_j(t) \rangle_{\alpha_0}} \quad ⊛$$

i.e. $\frac{d}{dt} \langle \vec{\alpha}(t) \rangle_{\alpha_0} = - G \cdot \langle \vec{\alpha}(t) \rangle_{\alpha_0} \Rightarrow \langle \alpha(t) \rangle_{\alpha_0} = e^{-G \cdot t} \cdot \alpha_0$

i.e. les fluctuations retournent exponentiellement vite à l'équilibre, i.e. $\langle \alpha(t) \rangle \xrightarrow{t \to \infty} 0$ exp. vite.

Définition : - forces thermodynamiques et coefficients de transport : Forces : $\boxed{X_i = \frac{\partial}{\partial \alpha_i} S(\alpha_1 \dots \alpha_n)}$

Par exemple : α_1 = énergie ; $X_1 = \frac{\partial S}{\partial E} = 1/T$

- coefficients de transport : $S = S^e - \frac{1}{2}(\alpha, S\alpha)$; $X_i = \frac{\partial S}{\partial \alpha_i} \Rightarrow X = -S \cdot \alpha \Rightarrow \alpha = -S^{-1} X$, on définit :

$$\left.\begin{array}{l} \boxed{\frac{d}{dt} \langle \alpha(t) \rangle_{\alpha_0} = L \cdot \langle X(t) \rangle_{\alpha_0}} , \ L = L_{ij} \\ \frac{d}{dt} \langle \alpha(t) \rangle_{\alpha_0} \overset{⊛}{=} G \cdot S^{-1} \langle X(t) \rangle_{\alpha_0} \end{array}\right\} \Rightarrow \boxed{L = G \cdot S^{-1}}$$

, L : matrice des coeff. transport.

Théorème : - réciprocité de Onsager : $L = L^t$ matrice symétrique, si $Y(\omega) = Y(\bar{\omega})$: observables invariantes par rapp. renv. temps.

↳ cette hyp. peut être relaxée : B champ mag. du système, certaines observables β changent de signe sous le renv. du temps
$\Rightarrow$ on obtient d'autres relations : $\alpha(\omega) = \alpha(\bar{\omega})$; $\beta(\omega) \neq \beta(\bar{\omega})$, alors :

$$\left\{\begin{array}{l} 1)\ L^{\alpha\alpha}(B) = L^{\alpha\alpha}(-B)^t \\ 2)\ L^{\alpha\beta}(B) = -L^{\beta\alpha}(-B)^t \\ 3)\ L^{\beta\beta}(B) = L^{\beta\beta}(B)^t \end{array}\right\}$$ relations de Onsager.

Preuve :

$$\langle \alpha_i(0) \alpha_j(t) \rangle = \int d\alpha_0\, d\alpha\, W(\alpha_0, 0 | \alpha, t)\, \alpha_{0i}\, \alpha_j$$

$$= \int d\alpha_0\, W(\alpha_0)\, \alpha_{0i} \int d\alpha\, \underline{\frac{W(\alpha_0, 0 | \alpha, t)}{W(\alpha_0)}}\, \alpha_j$$

$$= \int d\alpha_0\, W(\alpha_0)\, \alpha_{0i} \int d\alpha\, P(\alpha_0, 0 | \alpha, t)\, \alpha_j$$

$$= \int d\alpha_0\, W(\alpha_0)\, \alpha_{0i} \langle \alpha_j(t) \rangle_{\alpha_0} \quad ; \ \langle \alpha_j(t) \rangle_{\alpha_0} = e^{-Gt} \alpha_{0j} = \alpha_{0j} - G \cdot t \cdot \alpha_{0j} + \dots$$

$$\overset{iv)}{=} \underbrace{\int d\alpha_0\, W(\alpha_0)\, \alpha_{0i} \cdot \alpha_{0j}}_{\text{covariance} = S^{-1}} - t \cdot \sum_k G_{jk} \underbrace{\int d\alpha_0\, \overbrace{W(\alpha_0)}^{= P^e(\alpha_0)}\, \alpha_{0i}\, \alpha_{0k}}_{\text{covariance} = S^{-1}} + \dots \qquad \langle \alpha_{0i} \alpha_{0j} \rangle = (S^{-1})_{ij}$$

$$= (S^{-1})_{ij} - t \cdot \overbrace{\sum_k G_{jk} (S^{-1})_{ki}}^{= (GS^{-1})_{ji}}$$

$\|$ micro-réversibilité

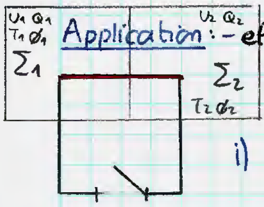
$\langle \alpha_j(0)\, \alpha_i(t) \rangle$

$\|$ indices $i \leftrightarrow j$

$(S^{-1})_{ji} - t \sum_k G_{ik} (S^{-1})_{kj}$

$$= (S^{-1})_{ji} - t \underbrace{\sum_k G_{ik} (S^{-1})_{kj}}_{= (G \cdot S^{-1})_{ij}}$$

$$\Rightarrow \overbrace{(G \cdot S^{-1})_{ij}}^{= L} = (G \cdot S^{-1})_{ji} \Rightarrow L = L^t \quad \#$$



charge $\longleftrightarrow$ chaleur

Application : - effet Peltier / Seebeck. Démarche : i) identifier S
ii) identifier les forces
iii) équation du mouvement
iv) identifier les coefficients

i) $\Sigma = \Sigma_1 \cup \Sigma_2$, Σ fermé , variables U_i, Q_i , Σ fermé $\Rightarrow \left\{\begin{array}{l} S = S_1 + S_2 \\ U = U_1 + U_2 \\ Q = Q_1 + Q_2 \end{array}\right.$

$dU_i = T \cdot dS_i + \phi_i dQ_i \quad , i = 1,2$

$\Rightarrow dS_i = \beta_i dU_i - \beta_i \phi_i dQ_i \quad , \beta_i = 1/T_i \cancel{k_B}$; $dQ_1 = -dQ_2$; $dU_1 = -dU_2$

$\underbrace{dS_1 + dS_2}_{= dS} = \beta_1 dU_1 + \beta_2 dU_2 - \beta_1 \phi_1 dQ_1 - \beta_2 \phi_2 dQ_2$
$= (\beta_1 - \beta_2) dU_1 - (\beta_1 \phi_1 - \beta_2 \phi_2) dQ_1$

ii) $X_1 = \frac{dS}{dU_1} = (\beta_1 - \beta_2) = \cancel{\frac{1}{k_B}} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$; $Y_1 = U_1$

$X_2 = \frac{dS}{dQ_1} = \beta_2 \phi_2 - \beta_1 \phi_1 = \cancel{\frac{1}{k_B}} \left(\frac{\phi_2}{T_2} - \frac{\phi_1}{T_1}\right)$; $Y_2 = Q_1$

iii) $\frac{d\alpha(t)}{dt} = L\cdot X \Longrightarrow \begin{cases} \dot U_1 = L_{11}\cdot(\beta_1-\beta_2) + L_{12}\cdot(\beta_2\phi_2 - \beta_1\phi_1) & (1)\\ \dot Q_1 = L_{21}(\beta_1-\beta_2) + L_{22}(\beta_2\phi_2-\beta_1\phi_1) & (2)\end{cases}$

iv) L_{21} = transp. charge induit par différence de température
L_{12} = transp. température induit par différence de potentiel $\Big\}$ $L_{12} = L_{21}$

– effet Seebeck : $\Delta T \xrightarrow{\text{engendre}} \Delta\phi$

– équilibre : $T_1 = T_2$; $\phi_1 = \phi_2 = 0$

– hors-équilibre, faiblement perturbé : création d'un écart de température, maintient le circuit ouvert $\Rightarrow \dot Q_1 = 0$

$$\beta_1-\beta_2 \simeq \frac{T_2-T_1}{T_1\cdot T_2} \simeq \frac{\Delta T}{T^2_{éq.}}$$

$$\beta_2\phi_2-\beta_1\phi_1 \simeq -\frac{\Delta T}{T^2_{éq.}}\underbrace{\cancel{\phi_{éq.}}}_{=0} - \frac{1}{T_{éq.}}\Delta\phi \simeq -\frac{1}{T_{éq.}}\Delta\phi$$

$$(2) \Longrightarrow L_{21}\frac{\Delta T}{T^2} + L_{22}\left(-\frac{1}{T}\right)\Delta\phi = 0$$

$$\Longrightarrow \boxed{\Delta\phi = -\frac{L_{21}}{L_{22}}\cdot\frac{\Delta T}{T}} = \boxed{A\cdot\Delta T} \quad ; A = -\frac{L_{21}}{L_{22}}\cdot\frac{1}{T} : \text{ coeff. Seebeck.}$$

– effet Peltier : – hors équilibre : $\Delta\phi = \phi_2-\phi_1$; $T_2 = T_1$; $\dot Q_1 \neq 0$; $\dot U_1 \neq 0$; $\beta_1 = \beta_2$, (1) et (2) $\Longrightarrow$

$$\begin{cases}\dot U_1 = L_{12}\cdot\frac{1}{T}\Delta\phi\\ \dot Q_1 = L_{22}\cdot\frac{1}{T}\Delta\phi\end{cases}$$

$$\Longrightarrow \boxed{\frac{\dot U_1}{\dot Q_1} = \frac{L_{12}}{L_{22}} = \Pi} \quad : \text{coefficient Peltier}$$

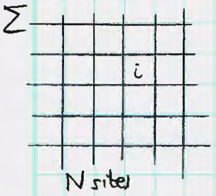
– relation entre les coefficients : $L_{12} = L_{21} \Longrightarrow \boxed{A = -\frac{1}{T}\cdot\Pi}$

V) Théorie de la réponse linéaire

Introduction : – jusque à présent, on n'a pas réellement tenu compte des lois microscopiques. L'idée de ce chapitre est d'étudier comment réagit un système à de faibles perturbations. La théorie est linéaire car on va supposer que les effets sont bien valables au 1er ordre

Exemple : 1) Spins sur réseau : $\sigma_i = (\sigma_{ix}, \sigma_{iy}, \sigma_{iz})$

$$H_Z = -\sum_{i<j}^{N} J_{ij}\,\underline{\sigma_i}\cdot\underline{\sigma_j} \quad \Big\}\ \text{modèle de Heisenberg}$$



$t = t_0$: système en équilibre thermique

$$\rho_0 = \frac{e^{-\beta H_Z}}{Z} \quad ; Z = \mathrm{Tr}\left(e^{-\beta H_Z}\right)$$

$t > 0$: enclanche un champ magnétique $\underline{B}(t) \Longrightarrow H_I(t) = -\mu\cdot\underline{M}\cdot\underline{B}(t)$

$$\underline{M} = \sum_{i=1}^{N}\underline{\sigma_i}$$

$$H(t) = H_Z + H_I(t)$$

$$\rho(t) = U(t,t_0)\,\rho_0\,U^*(t,t_0)$$

$$i\frac{\partial\rho}{\partial t}(t) = [H(t),\rho(t)] \quad ; \rho(t=t_0) = \rho_0$$

$$\langle\underline{M}\rangle(t) = \mathrm{Tr}\left(\rho(t)\cdot\underline{M}\right)$$

$$\langle\underline{M}\rangle(t=t_0) = \mathrm{Tr}(\rho_0\cdot\underline{M}) = 0$$

$\Big\}$ fonctionnelles de $\underline{B}(t)$ $\mathcal{F}(\underline{B}(\cdot), t)$
$\hookrightarrow$ D.L. en B et garde terme lin.

$$\Longrightarrow \begin{cases}\langle M_r\rangle(t) = \mathcal{F}_r(\underline{B}(\cdot), t) = \underbrace{\langle M_r\rangle_{éq.}}_{=0} + \sum_{s=1}^{3}\int dt'\,\chi_{rs}(t,t')\,B_s(t') + O(B^2)\\ \chi_{rs}(t,t') : \text{fonction de réponse du système (ici susceptibilité magnétique), ne dépend que de } \Sigma\end{cases}$$

(composante ; temps antérieurs à t : causalité)

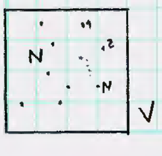
Si on a un champ inhomogène, alors :

$$H_I(t) = -\mu\sum_{j=1}^{N}\underline{\sigma_j}\cdot\underline{B}(j,t)$$

$$\underbrace{\mathcal{F}_{r,i}(\underline{B}(\cdot,\cdot),t)}_{=\langle\sigma_{i,r}\rangle(t)} = \sum_{s=1}^{3}\sum_{j=1}^{N}\int dt'\,\chi_{rs}(i,t;j,t')\,B_s(j,t') + O(B^2)$$

$= \langle\sigma_{i,r}\rangle(t)$: composante r, site i ; $\underline{M} = \sum_{j=1}^{N}\sigma_j$

Exemple : 2) Soient N électrons $\in V$, C.B. périodiques ; les $\bar e$ se meuvent sur un fond de charges neutralisant (jellium)



$$t = t_0 : H_Z = \sum_{i=1}^{N}\frac{|p_i|^2}{2m} + \sum_{i<j}^{N}V(r_i - r_j)$$

$t > t_0$: $E(\underline{x},t) \longrightarrow$ hamiltonien dipolaire d'interaction : (approx. de l'énergie dipolaire)

$$H_I(t) = e\sum_{i=1}^{N}\underline{r_i}\cdot\underline{E}(r_i,t) = \underbrace{\left(e\cdot\sum_{i=1}^{N}\underline{r_i}\right)}\cdot\underline{E}(\underline{r_1}\ldots\underline{r_n},t)$$

$\Longrightarrow \; H_I(t) = H_\Sigma + H_I(t)$

- courant électrique local :

$$j(\underline{x}) = \tfrac{1}{2} e \sum_{i=1}^{N} \left(\delta(\underline{x}-r_i)\, \underline{v}_i + \underline{v}_i\, \delta(\underline{x}-r_i) \right) \quad ; v = p/m \;;\; j^+ = j \;;\; \text{M.Q.} \;;\; \nabla j = \frac{\partial \rho}{\partial t}$$

- quelle est la réponse de $j(\underline{x},t)$ à l'intéraction $H_I(t)$? équivalent de $\sum_j$ dans l'exemple précédent. causalité

$$\mathrm{Tr}\left(\rho(t)\cdot j(\underline{x})\right) = \langle j_r(x,t)\rangle = \sum_{s=1}^{3} \int_V dx'dt' \underbrace{\sigma_{rs}(\underline{x},t,\underline{x}',t')}_{\text{conductivité électrique}} E_s(\underline{x}',t') + O(E^2)$$

- ce qui est la loi d'Ohm générale. Notre modèle est trop simpliste car si $\exists\, V(r_i - r_j)$, alors comme $F = q\cdot E$, la vitesse ne va pas augmenter linéairement en E (donc $j(x,t)$ non plus). Il faut tenir compte des collisions et des phonons pour que on dispose d'un réservoir thermique, et obtenir un meilleur modèle.

Formalisation : 1) $t \le t_0$: $\left\{ \begin{array}{l} \Sigma \;;\; H_\Sigma \;;\; \rho_0 = \frac{1}{Z} e^{-\beta H_\Sigma} \\ A \text{ observable du système } \Sigma \end{array} \right\}$ pas un vecteur ; celle que on veut mesurer — par un vecteur ; observable couplée au champ extérieur $\langle A\rangle = \langle A\rangle_0 = \mathrm{Tr}(\rho_0 A)$

2) $t > t_0$: $H_I(t) = -B\cdot f(t)$; B observable du système ; $f(t)$ une fct. quelconque (ex: sinus) ; $f = f^*$

$H(t) = H_\Sigma + H_I(t)$

$$\boxed{\langle A\rangle(t) = \langle A\rangle_0 + \int dt'\, \chi_{AB}(t,t') f(t') + O(f^2)}$$

Propriétés : - fonction de réponse du système $\chi_{AB}(t,t')$

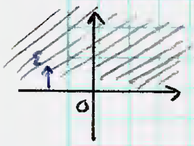
1) $\chi_{AB}(t,t') = \chi_{AB}(t-t')$: homogénéité du temps, si $H_\Sigma \neq H_\Sigma(t)$ $\longrightarrow \chi_{AB} = \chi_{AB}(t) = 0 \;\forall t<0$

2) $\chi_{AB}(t,t') = 0 \quad \forall t' < t$: causalité

$$\Longrightarrow \langle A\rangle(t) = \langle A\rangle_0 + \int_{\mathbb{R}} dt'\, \chi_{AB}(t,-t') f(t') = \langle A\rangle_0 + \int_{\mathbb{R}} dt'\, \chi_{AB}(t') f(t-t') \quad ; \begin{array}{ll} \chi_{AB}(t) = 0 & t<0 \\ f(t) = 0 & t < t_0 \end{array}$$

$$\boxed{\tilde{\chi}(\omega) = \int_{\mathbb{R}} dt\, \chi(t)\, e^{i\omega t} = \int_0^\infty dt\, \chi(t)\cdot e^{i\omega t}}$$

3) dissipation dans le système, et t t.q. $f(t) = 0 \;\; \forall t' > t$, alors $\langle A\rangle(t) \to \langle A\rangle_0 \Rightarrow \chi(t) \downarrow 0$, et donc on peut faire l'hypothèse raisonnable suivante : rajoute le terme convergent $e^{-\varepsilon\cdot t}$



$$\int_0^\infty dt\, |\chi(t)| < \infty \Longrightarrow \boxed{\tilde{\chi}(\omega + i\varepsilon) = \int_0^\infty dt\, \chi(t)\, e^{i(\omega+i\varepsilon)t}} \quad , \varepsilon > 0 \quad : \text{prol. anal., holomorphe}$$

(Dans d'autres cas si $\chi(t)$ est périodique, alors $\exists$ fréquences propres non amorties par le système, i.e. $\tilde{\chi}(\omega) =$ somme de deltas.)

Conclusion : dissipation $\overset{\text{hyp.}}{\Longrightarrow} \int_0^\infty dt\, |\chi(t)| < \infty \Longrightarrow \tilde{\chi}(\omega)$ holomorphe dans le plan complexe supérieur.

4) Relation de la fonction de réponse à la dissipation dans le système : $\chi_{AA}(t)$ à la dissipation. Soit (p.ex. dans le cas magnétique)

$$\boxed{f(t) = \tfrac{1}{2} e^{\varepsilon\cdot t}\left(f_0\, e^{-i\omega t} + f_0^*\, e^{i\omega t}\right)} \quad ; \varepsilon > 0 \qquad (1)$$

on veut négliger les effets transients avec $e^{\varepsilon t}$ qui déclenche la force lentement pour $t<0$, et permet d'avoir directement le régime qui nous intéresse en $t=0$; $t>0$.

$$\begin{aligned}
\langle A\rangle(t) &= \langle A\rangle_0 + \int_{\mathbb{R}} dt'\, f(t-t')\chi(t') \\
&= \langle A\rangle_0 + \tfrac{1}{2}\int_{\mathbb{R}} dt'\, \chi(t')\left(f_0\cdot e^{-i\omega(t-t')} + f_0^* e^{i\omega(t-t')}\right) \\
&= \langle A\rangle_0 + \mathrm{Re}\left(f_0 \int_{\mathbb{R}} dt'\, \chi(t')\, e^{i(\omega+i\varepsilon)(t'-t)}\right) \\
&= \langle A_0\rangle + \mathrm{Re}\left(f_0\cdot e^{-i(\omega+i\varepsilon)t}\, \tilde{\chi}(\omega+i\varepsilon)\right) \qquad (2)
\end{aligned}$$

$\rho(t) = U^+(t)\, \rho\, U(t)$

$\frac{d}{dt}\rho(t) = -\frac{i}{\hbar}[H(t), \rho(t)]$

cas général $A \neq B$

$H(t) = H_\Sigma + H_I(t)$

$\mathcal{E}(t) = \mathrm{Tr}(\rho(t) H(t))$: énergie totale du système (non conservatif)

$$\begin{aligned}
\frac{d\mathcal{E}(t)}{dt} &= \underbrace{\underbrace{\mathrm{Tr}\left(\frac{d\rho}{dt}(t)\, H(t)\right)}_{= -i[H(t),\rho(t)]}}_{= -i\cdot \mathrm{Tr}\left([H(t),\rho(t)]H(t)\right) = -i\,\mathrm{Tr}\left(H(t)\rho(t)H(t)\right) + i\,\mathrm{Tr}\left(\rho(t)H(t)H(t)\right) = 0} + \underbrace{\mathrm{Tr}\left(\rho(t)\frac{dH}{dt}(t)\right)}_{= \frac{d}{dt}H_I(t)}
\end{aligned}$$

$\mathrm{Tr}(AB) = \mathrm{Tr}(BA)$

$$= \mathrm{Tr}\left(\rho(t)\frac{dH_I}{dt}(t)\right) \quad ; \quad H_I(t) = -A f(t) \qquad (\text{car } \chi_{AA} \Rightarrow B = A)$$

$$= -\frac{df(t)}{dt}\cdot \mathrm{Tr}\left(\rho(t)\cdot A\right)$$

$$\boxed{\frac{d\mathcal{E}(t)}{dt} = -\frac{df(t)}{dt}\langle A\rangle(t)} \qquad (3)$$

(1) et (2) dans (3) $\Longrightarrow$ et $\lim_{\varepsilon\to 0}$:

$$\frac{d\mathcal{E}(t)}{dt} = \omega\cdot\frac{|f_0|^2}{4}\, i\left(\chi^*(\omega) - \chi(\omega)\right) + i\cdot\omega\cdot f_0^2\, \chi(\omega)\, e^{2i\omega t} - i\omega\, f_0^*\, \chi^*(\omega)\, e^{-2i\omega t}$$

– moyenne de la variation d'énergie sur une période : *facile à mesurer : à champ faible, observe la réponse du système*

$$\boxed{\frac{d\mathcal{E}(t)}{dt} = \lim_{\varepsilon\to 0} \omega \cdot \frac{|f_0|^2}{2} \, Im\left(\tilde{\chi}_{AA}(\omega+i\varepsilon)\right)} > 0$$

les deg. lib. du champ. extérieur donnent de l'énergie aux degrés de liberté du système.

→ le système ne peut qu'accepter de l'énergie pour les systèmes dissipatifs $\Longrightarrow Im\left(\tilde{\chi}_{AA}(\omega+i\varepsilon)\right) > 0$

Définition: relations de Kramers-Kronig : d'après la discussion précédente, si $\tilde{\chi}(\omega) = \tilde{\chi}_1(\omega) + i \cdot \tilde{\chi}_2(\omega)$, alors :

$$\tilde{\chi}_1(\omega) = \frac{1}{\pi} \oint d\omega' \, \frac{\tilde{\chi}_2(\omega')}{\omega'-\omega}$$

$$\tilde{\chi}_2(\omega) = -\frac{1}{\pi} \oint d\omega' \, \frac{\tilde{\chi}_1(\omega')}{\omega'-\omega}$$

– et donc en étudiant la dissipation de l'énergie sur une période on obtient $\tilde{\chi}_2(\omega)$, et donc $\tilde{\chi}_1(\omega)$, ainsi la dissipation d'énergie détermine la fonction de réponse linéaire du système.

Remarque: – on veut relier la fonction de réponse χ à l'Hamiltonien du système, car χ peut être vu comme le premier coefficient d'un développement de Taylor :

1) évaluer $\rho(t)$ au premier ordre dans $f(t)$: $t \le t_0$: état d'équilibre $\rho_0 = 1/Z \, e^{-\beta H}$; $\beta = 1/kT$

$$\begin{cases} \rho(t) = U(t,t_0)\,\rho_0\,U(t,t_0)^* \\ i\hbar \dfrac{dU(t,t_0)}{dt} = H(t)\,U(t,t_0) \end{cases} \quad ; \quad H(t) = H + H_I(t)$$

– calcul de perturbations dépendant du temps : $U_0(t) = e^{-iHt/\hbar}$, i.e. $f(t)=0$, c'est l'hamiltonien non perturbé, alors la représentation d'interaction est :

$$U_I(t,t_0) = U_0(t)^* \, U(t,t_0)\, U_0(t_0) \quad ① \qquad ; \; U_I(t_0,t_0) = \mathbb{1}$$

$$\Longrightarrow i\hbar \frac{d}{dt} U_I(t,t_0) = H_I^0(t)\, U_I(t,t_0) \qquad ; \; H_I^0(t) = U_0(t)^* \, H_I(t)\, U_0(t) \; ②$$

→ permet de développer en terme de la perturbation uniquement

– avec la méthode d'itération de Piccard on transforme l'équation différentielle en une équation intégrale : $\int_{t_0}^{t} dt \Rightarrow$

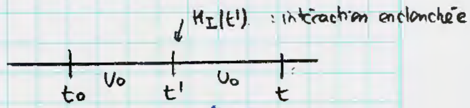
$$U_I(t,t_0) = \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} dt_1 \, H_I^0(t_1)\, U_I(t_1,t_0)$$

etc., on remplace U_I par la solution au premier ordre

$$= \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} dt_1 \, H_I^0(t_1) \cdot \left(\mathbb{1} - \frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t_1} dt_2 \, H_I^0(t_2)\, U_I(t_2,t_0)\right)$$

$$= \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} dt_1 \, H_I^0(t_1) \quad + O(f^2)$$

$$①② \Longrightarrow \boxed{U(t,t_0) = U_0(t-t_0) - i/\hbar \int_{t_0}^{t} dt' \, U_0(t-t')\, H_I(t')\, U_0(t'-t_0)}$$



– explicitement avec $H(t) = H - B \cdot f(t)$; $H_I(t) = -B \cdot f(t)$; avec $U_0(t-t') = U_0(t)\,U_0^*(t')$, alors :

$$U(t,t_0) = \left(\mathbb{1} + \frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} dt' \, f(t') \underbrace{U_0^*(t'-t)\, B\, U_0(t'-t)}_{:= B^0(t'-t)} \right) U_0(t-t_0)$$

$$\Longrightarrow \rho(t) = U(t,t_0)\,\rho_0\,U(t,t_0)^*$$

$$= \left(\mathbb{1} + i/\hbar \int_{t_0}^{t} dt' f(t')\, B^0(t'-t)\right) \underbrace{U_0(t-t_0)\cdot \rho_0 \cdot U_0^*(t-t_0)}_{=\rho_0} \left(\mathbb{1} - i/\hbar \int_{t_0}^{t} dt' \, f(t')\, B^0(t'-t)\right) \qquad ; \; \rho_0 = \text{état stat.}$$

$$\boxed{\rho(t) = \rho_0 + \frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} dt' \, f(t') \, [B^0(t'-t) ; \rho_0] \quad + O(f^2)}$$

2) Introduire $\rho(t)$ dans l'évolution de A :

$$\langle A\rangle(t) = Tr(A\cdot\rho(t)) = \underbrace{Tr(A\cdot\rho_0)}_{=\langle A\rangle_0} + \underbrace{\frac{i}{\hbar} Tr\left(\int_{t_0}^{t} dt' \, f(t')\, [B^0(t'-t) ; \rho_0]\right)}_{= i/\hbar \int_{t_0}^{t} dt' \, f(t') \, Tr([B^0(t'-t) ; \rho_0])} + O(f^2)$$

3) Identification avec la fonction de réponse : par comparaison on obtient : $\langle A\rangle(t) = \langle A\rangle_0 + \int dt' \, \chi_{AB}(t'-t)\, f(t') \Longrightarrow$

$$\chi_{AB}(t-t') = \frac{i}{\hbar} Tr\left([B^0(t'-t), \rho_0]\, A\right) \qquad ; \; B^0(t'-t) = U_0^*(t'-t)\, B\, U_0(t'-t)$$

$$= \frac{i}{\hbar} Tr\left(B^0(t'-t)\,\rho_0\, A - \rho_0\, B^0(t'-t)\, A\right) \qquad Tr(AB) = Tr(BA), \; [U_0 ; \rho_0] = 0$$

$$\boxed{\chi_{AB}(t) = \begin{cases} \dfrac{i}{\hbar} Tr\left([B, \rho_0]\, A^0(t)\right) & , t > 0 \\ 0 & , t < 0 \end{cases}} \qquad ; \; A^0(t) = U_0^*(t)\, A\, U_0(t)$$

cas classique : $[\cdot,\cdot] \to \{\ \}$ crochets de Poisson, etc.

Définition : - corrélation temporelle à l'équilibre : - soit $\rho_0 = 1/Z \cdot e^{-\beta H}$, soient différentes observables A, B, alors les corr. temp. à l'éq. sont définies par: $B^0(t) = e^{itH/\hbar} B e^{-itH/\hbar}$

$$G_{AB}(t) = \frac{1}{2}\mathrm{Tr}\Big(\rho_0\big(\overset{\text{observé}}{A}\cdot \underset{\text{couplé au champ extérieur}}{B^0(t)} + B^0(t)\cdot A\big)\Big) = \langle A\cdot B^0(t)\rangle \qquad (\text{analogie} : \langle v(0)\cdot v(t)\rangle)$$

- ceci décrit donc des corrélations à l'éq., sans champs ext. Le thm. Fluct.-dissipation nous dira que la dynamique en présence d'une perturbation est très proche de la dynamique à l'équilibre : le système réagit de la même façon.

Théorème : - Fluctuation-dissipation : - soit $G_{AB}(\omega) = \int dt\, e^{i\omega t} G_{AB}(t)$, alors :

$A=B \Rightarrow \lim_{\varepsilon\to0} \mathrm{Im}(\chi_{AA}) = \ldots$

$$\boxed{\lim_{\varepsilon\to 0} \frac{1}{2i}\Big(\underset{\text{fct réponse}}{\tilde\chi_{BA}(\omega+i\varepsilon)} - \underset{\text{causalité de la fct de réponse}}{\tilde\chi^*_{AB}(\omega+i\varepsilon)}\Big) = \frac{1}{\hbar}\cdot \mathrm{th}\Big(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\Big)\, \underset{\text{corrélations (fluctuations)}}{\overset{\text{à l'équilibre}}{\tilde G_{AB}(\omega)}}}$$

hors équilibre

- dans le cas $A=B$, on remarque que cela donne $\lim_{\varepsilon\to0} \mathrm{Im}(\tilde\chi_{AB}(\omega+i\varepsilon)) = 1/\hbar\, \mathrm{th}(\beta\hbar\omega/2)\, \tilde G_{AB}(\omega)$; et la partie imaginaire de $\tilde\chi_{AB}$ est reliée à la dissipation (cf. p. 24). Ceci est aussi une généralisation du modèle de Einstein.

Preuve : - soit une base qui diagonalise H ; $|Z|<\infty \Rightarrow$ spectre discret, alors : $H|n\rangle = E_n|n\rangle$, alors :

$$\chi_{AB}(t) = \frac{i}{\hbar}\sum_n \langle n|\,[B,\rho_0]\overset{\mathbb{1}}{\ }A^0(t)\,|n\rangle$$

$$= \frac{i}{\hbar}\sum_{nm} \underbrace{\langle n|[B,\rho_0]|m\rangle}_{\substack{\langle n|B\rho_0|m\rangle \\ -\langle n|\rho_0 B|m\rangle \\ =\langle n|B|m\rangle \\ \cdot\frac{1}{Z}(e^{-\beta E_m}-e^{-\beta E_n})}} \underbrace{\langle m|\overbrace{A^0(t)}^{=U^0(t)^* A U^0(t)}|n\rangle}_{= e^{it/\hbar E_m}\langle m|A|n\rangle e^{-it/\hbar E_n}} \qquad ;\ \omega_{nm} := (E_n-E_m)/\hbar$$

$$= \frac{i}{\hbar}\sum_{nm}\langle n|B|m\rangle\langle m|A|n\rangle\, e^{-it/\hbar(E_n-E_m)}\, \frac{1}{Z}e^{-\beta E_n}\left(e^{-\beta E_m+\beta E_n}-1\right)$$

$$= \frac{i}{\hbar}\sum_{nm}\langle n|B|m\rangle\langle m|A|n\rangle\, e^{-it\omega_{nm}}\cdot\frac{e^{-\beta E_n}}{Z}\cdot\left(e^{+\beta\hbar\omega_{nm}}-1\right) \qquad ;\ t>0,\ =0 \text{ sinon}$$

$$\Rightarrow \tilde\chi_{AB}(\omega+i\varepsilon) = \int_{\mathbb{R}\to 0\text{ à l'}\infty} dt\, \chi_{AB}(t)\, e^{i(\omega+i\varepsilon)t}$$

$$= \frac{i}{\hbar}\sum_{nm}\langle n|B|m\rangle\langle m|A|n\rangle\frac{e^{-\beta E_n}}{Z}\left(e^{\beta\hbar\omega_{nm}}-1\right)\int_0^\infty dt\, e^{i(\omega+i\varepsilon-\omega_{nm})t}$$

$$= \frac{1}{\hbar}\sum_{nm}\langle n|B|m\rangle\langle m|A|n\rangle\frac{e^{-\beta E_n}}{Z}\left(e^{\beta\hbar\omega_{nm}}-1\right)\cdot\frac{-1}{(\omega+i\varepsilon-\omega_{nm})} \qquad (1)$$

$$\Rightarrow \tilde\chi_{AB}(\omega+i\varepsilon)^* = \frac{1}{\hbar}\sum_{nm}\underbrace{\langle n|B|m\rangle^*}_{=\langle m|B|n\rangle}\underbrace{\langle m|A|n\rangle^*}_{=\langle n|A|m\rangle}\frac{e^{-\beta E_n}}{Z}\left(e^{\beta\hbar\omega_{nm}}-1\right)\cdot\frac{-1}{\omega-i\varepsilon-\omega_{nm}}$$

$$= \frac{1}{\hbar}\sum_{nm}\langle n|A|m\rangle\langle m|B|n\rangle\frac{e^{-\beta E_n}}{Z}\left(e^{\beta\hbar\omega_{nm}}-1\right)\frac{-1}{\omega-i\varepsilon-\omega_{nm}} \qquad (2)$$

$$(1)\Rightarrow \tilde\chi_{BA}(\omega+i\varepsilon) = \frac{1}{\hbar}\sum_{nm}\langle n|A|m\rangle\langle m|B|n\rangle\frac{e^{-\beta E_n}}{Z}\left(e^{\beta\hbar\omega_{nm}}-1\right)\frac{-1}{\omega+i\varepsilon-\omega_{nm}} \qquad (3)$$

(2) et (3) $\Rightarrow$

$$\frac{1}{2i}\left(\tilde\chi_{BA}(\omega+i\varepsilon)-\tilde\chi^*_{AB}(\omega+i\varepsilon)\right) = \frac{1}{\hbar}\sum_{nm}\langle n|A|m\rangle\langle m|B|n\rangle\frac{e^{-\beta E_n}}{Z}\left(e^{\beta\hbar\omega_{nm}}-1\right)\cdot\underbrace{\left(\frac{-1}{\omega+i\varepsilon-\omega_{nm}}+\frac{1}{\omega-i\varepsilon-\omega_{nm}}\right)\cdot\frac{1}{2i}}_{=-\mathrm{Im}\left(\frac{1}{\omega-\omega_{nm}+i\varepsilon}\right) = \frac{\varepsilon}{(\omega-\omega_{nm})^2+\varepsilon^2}}$$

$$\Rightarrow \lim_{\varepsilon\to0}\frac{1}{2i}\left(\tilde\chi_{AB}(\omega+i\varepsilon)-\tilde\chi^*_{AB}(\omega+i\varepsilon)\right) = \frac{1}{\hbar}\sum_{nm}\langle n|A|m\rangle\langle m|B|n\rangle\frac{e^{-\beta E_n}}{Z}\left(e^{+\beta\hbar\overset{\to\omega}{\omega_{nm}}}-1\right)\underbrace{\lim_{\varepsilon\to0}\frac{\varepsilon}{(\omega-\omega_{nm})^2+\varepsilon^2}}_{=\pi\cdot\delta(\omega-\omega_{nm})}$$

$$= \frac{\pi}{\hbar}\left(e^{\beta\hbar\omega}-1\right)\sum_{nm}\langle n|A|m\rangle\langle m|B|n\rangle\frac{e^{-\beta E_n}}{Z}\cdot\delta(\omega-\omega_{nm}) \qquad (4)$$

- pour achever la démonstration, il faut montrer que $\tilde G_{AB}(\omega)$ a une forme similaire au membre de droite de (4) :

$$G_{AB}(t) = \frac{1}{2}\mathrm{Tr}\left(\rho_0\left(A\cdot B^0(t)+B^0(t)A\right)\right)$$

$$\vdots$$

$$= \frac{1}{2}\sum_{nm}\frac{e^{-\beta E_n}}{Z}\langle n|A|m\rangle\langle m|B|n\rangle e^{-i\omega_{nm}t} + \frac{1}{2}\sum_{\substack{nm\\ m\ n}}\frac{e^{-\beta E_n}}{Z}\langle n|A|m\rangle^*\langle m|B|n\rangle^* e^{i\omega_{nm}t}$$

$\frac{e^{-\beta E_n}}{Z} \to \frac{e^{-\beta E_m}}{Z} \to e^{-\beta E_m} = e^{-\beta E_n}e^{\beta\hbar\omega_{nm}}$; $\langle n|A|m\rangle^* \to \langle n|A|m\rangle$; $\langle m|B|n\rangle^* \to \langle m|B|n\rangle$

$$= \sum_{nm}\frac{e^{-\beta E_n}}{Z}\langle n|A|m\rangle\langle m|B|n\rangle\, e^{-i\omega_{nm}\cdot t}\left(\frac{1+e^{\beta\hbar\omega_{nm}}}{2}\right)$$

$$\tilde{G}_{AB}(\omega) = \int_{\mathbb{R}} dt\, G_{AB}(t)\cdot e^{i\omega t} = \sum_{nm} \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} \langle n|A|m\rangle\langle m|B|n\rangle \underbrace{\int dt\, e^{i(\omega-\omega_{nm})\cdot t}}_{=2\pi\,\delta(\omega-\omega_{nm})} \cdot \left(\frac{1+e^{\beta\hbar\omega_{nm}}}{2}\right)$$

$$= \left(\frac{1+e^{\beta\hbar\omega}}{2}\right)\cdot 2\pi \sum_{nm} \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} \langle n|A|m\rangle\langle m|B|n\rangle\, \delta(\omega-\omega_{nm}) \qquad (5)$$

- en divisant (5) par (4) on obtient :

$$\frac{1}{\tilde{G}_{AB}(\omega)} \lim_{\varepsilon\to 0} \frac{1}{2i}\left(\tilde{\chi}_{BA}(\omega+i\varepsilon) - \chi^*_{AB}(\omega+i\varepsilon)\right) = \frac{\cancel{\pi}}{\hbar}\cdot\left(e^{\beta\hbar\omega}-1\right)\cdot\frac{1}{\cancel{2\pi}}\cdot\frac{\cancel{2}}{1+e^{\beta\hbar\omega}}$$

$$= \frac{1}{\hbar}\,\frac{e^{\beta\hbar\omega}-1}{e^{\beta\hbar\omega}+1}$$

$$= \frac{1}{\hbar}\cdot \mathrm{th}\left(1/2\,\beta\hbar\omega\right)$$

$$\cdot\frac{2\cdot e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}}{2\cdot e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}} \Rightarrow \frac{1}{\hbar}\frac{\frac{1}{2}\left(e^{\beta\hbar\omega/2}-e^{-\beta\hbar\omega/2}\right)}{\frac{1}{2}\left(e^{\beta\hbar\omega/2}+e^{-\beta\hbar\omega/2}\right)} = \frac{1}{\hbar}\frac{\mathrm{sh}\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)}{\mathrm{ch}\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)}$$

<u>Définition</u> : - <u>renversement du temps en mécanique quantique</u> : T t.q. $T^* q T = q$; $T^* p T = -p$; en représentation de Schroedinger : $q \to x$; $p \to -i\hbar\,\partial/\partial x$, alors T est la conjugaison complexe dans cette représentation : $T\varphi = \varphi^*$; T est antilinéaire : $T(\lambda\varphi) = \lambda^* T\varphi$, et :

$$\langle\psi|T|\varphi\rangle = \int dx\, \psi^* T\varphi = \int dx\, \psi^*\varphi^* = \left(\int dx\, \psi\varphi\right)^* = \left(\int dx\, (T\psi)^*\varphi\right)^* = \langle T\psi|\varphi\rangle$$

$$TT^* = T^*T = \mathbb{1}$$

$\Rightarrow$ T est un opérateur antiunitaire.

- <u>système invariant sous T</u> : si $[T,H]=0$, par exemple $H = p^2/2m + V(q)$. Mais ce n'est pas le cas si $H(B) = \frac{(p-eA)^2}{2m} + V(q)$ $\Rightarrow$ $T^* H(B)\, T = H(-B)$

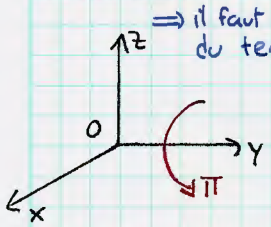
spin 1/2 : $\underline{S} = \hbar/2\, \underline{\sigma}$, alors $T^*\underline{S}\,T = -S$.

<u>Remarque</u> : - <u>renversement du temps</u> : notre déf. n'est pas encore exactement la bonne. Par exemple :

$$\underline{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z) \quad ; \quad \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad ; \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix} \quad ; \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$T^*\sigma_x T = \sigma_x \quad ; \quad T^*\sigma_y T = -\sigma_y \quad ; \quad T^*\sigma_z T = \sigma_z$$

$\Rightarrow$ il faut ajouter une opération de rotation pour modifier le signe σ_x et σ_y , alors l'opérateur de renversement du temps est :



$$\boxed{K = e^{-i\pi S_y}\, T} \qquad ; \; S_y :$$

<u>Symétries</u> : i)

$$G_{AB}(t) = 1/2\, \mathrm{Tr}\left(\rho_0 (A B(t) + B(t) A)\right) \overset{\text{stationnarité de l'état d'éq.}}{=} 1/2\, \mathrm{Tr}\left(\rho_0 (A(-t)B + BA(-t))\right) = G_{BA}(-t) \qquad (1)$$

$\mathbb{1} = e^+e^-$; $\mathbb{1} = e^+e^-$

$\mathrm{Tr}\left(\rho_0 (A e^+ B e^- + e^+ B e^- A)\right) = \mathrm{Tr}\left(\rho_0 A e^+ B e^-\right) + \mathrm{Tr}\left(e^+ B e^- A\right)$

$= \mathrm{Tr}\left(\rho_0 e^+ \underbrace{e^- A e^+}_{A(-t)} e^-\right) + \mathrm{Tr}\left(e^+ B \underbrace{e^- A e^+}_{A(-t)} e^-\right)$

$= \mathrm{Tr}\left(\rho_0 e^+ A(-t) B e^-\right) + \mathrm{Tr}\left(e^+ B A(-t) e^-\right)$

$= \mathrm{Tr}\left(\underbrace{e^-\rho_0 e^+}_{=\rho_0\ \checkmark}(A(-t)B + BA(-t))\right)$

$$\rho_0 = \frac{e^{-\beta H}}{\mathrm{Tr}(e^{-\beta H})} \quad ; \quad B(t) = e^{itH/\hbar}\, B\, e^{-itH/\hbar}$$

$$\tilde{G}_{AB}(\omega) = \int dt\, e^{i\omega t} G_{AB}(t) = \int dt\, e^{i\omega t} G_{BA}(-t) = \tilde{G}_{BA}(-\omega) \qquad (2)$$

$$\Rightarrow \tilde{G}_{AB}(\omega) \overset{(2)}{=} \tilde{G}_{AB}(-\omega)^* \overset{(1)}{=} \tilde{G}_{BA}(-\omega) \qquad (3)$$

ii) symétries de la fonction de réponse : soit $T^* B T = \overset{\text{parité } \pm 1}{\varepsilon_B} \cdot B$; $T^* A T = \overset{\text{parité } \pm 1}{\varepsilon_A} \cdot A$, alors :

$$G_{AB}(t) = 1/2\, \mathrm{Tr}\left(\rho_0 (A B(t) + B(t) A)\right) \qquad ; \quad T^*\rho_0 T = \rho_0 \; , \; T^* e^{-itH/\hbar} T = e^{iHt}$$

$$= 1/2\, \mathrm{Tr}\left(\rho_0 (A_T B_T(-t) + B_T(-t) A_T)\right)$$

$$= 1/2\, \mathrm{Tr}\left(\rho_0 (\varepsilon_A\varepsilon_B\, A B(-t) + \varepsilon_A\varepsilon_B\, B(-t) A)\right)$$

$$= \varepsilon_A\cdot\varepsilon_B\cdot G_{AB}(-t)$$

$$\Rightarrow \tilde{G}_{AB}(\omega) = \varepsilon_A\cdot\varepsilon_B\cdot\tilde{G}_{AB}(-\omega)$$

$$\Rightarrow \boxed{\tilde{G}_{AB}(\omega) \overset{(3)}{=} \varepsilon_A\cdot\varepsilon_B\, \tilde{G}_{BA}(\omega)} \qquad (4)$$

iii) Conséquence sur la fonction de réponse : $\lim_{\varepsilon\to 0}\frac{1}{2i}\left(\tilde{\chi}_{BA}(\omega+i\varepsilon) - \tilde{\chi}^*_{AB}(\omega+i\varepsilon)\right) = \frac{1}{\hbar}\,\mathrm{th}(\beta\hbar\omega/2)\,\tilde{G}_{AB}(\omega)$, alors $\overset{(4)}{\Longrightarrow}$

$$\tilde{\chi}_{BA}(\omega) - \tilde{\chi}_{AB}(\omega)^* = \tilde{\chi}_{AB}(\omega) - \tilde{\chi}^*_{BA}(\omega)$$

$$\Leftrightarrow \mathrm{Re}\left(\tilde{\chi}_{AB}(\omega)\right) = \mathrm{Re}\left(\tilde{\chi}_{BA}(\omega)\right)$$

$$\overset{\text{Kramers-Kronig}}{\Longrightarrow} \boxed{\tilde{\chi}_{AB}(\omega) = \tilde{\chi}_{BA}(\omega)}$$

<u>Interprétation</u> : – ces relations disent que l'expérience inverse donne le même résultat :

$$H(t) = H - B\cdot f(t) \;;\; \text{observe } A \quad \longleftrightarrow \quad H(t) = H - A\cdot f(t) \;;\; \text{observe } B$$

– ceci ressemble aux relations de Onsager, mais au niveau microscopique. C'est logique car les relations d'Onsager découlaient de la microréversibilité, donc une loi microscopique (ici la réponse linéaire) devrait avoir les mêmes propriétés.

<u>Formules de Kubo</u> : – c'est une reformulation du thm. de fluctuation-dissipation.

– ces formules sont basées sur l'analogie formelle entre l'op. d'évolution et le poids de Gibbs :

$$e^{-\beta H} \sim e^{-iHt/\hbar} \quad ; \; t = -i\hbar\tau \; ; \; \tau = it/\hbar$$

$$\Rightarrow \quad B(t) = e^{itH/\hbar}\, B\, e^{-itH/\hbar}$$

$$\Leftrightarrow \quad B(-i\hbar\tau) = e^{\tau H}\, B\, e^{-\tau H}$$

– on en déduit l'identité :

$$\int_0^\beta d\tau \, \frac{d}{d\tau} B(-i\hbar\tau) = \underbrace{B(-i\hbar\tau)\Big|_0^\beta}_{= e^{\tau H} B e^{-\tau H}|_0^\beta} = e^{\beta H} B e^{-\beta H} - B \qquad \Big| \; \frac{e^{-\beta H}}{Z}\cdot$$

$$\Rightarrow \quad \underbrace{\frac{e^{-\beta H}}{Z}}_{=\rho_0} \int_0^\beta d\tau \frac{d}{d\tau} B(-i\hbar\tau) = \frac{1}{Z} B e^{-\beta H} - \frac{1}{Z} e^{-\beta H} B$$

$$\Rightarrow \quad \rho_0 \int_0^\beta d\tau \frac{d}{d\tau} B(-i\hbar\tau) = [B, \rho_0]$$

$$\Rightarrow \quad \rho_0 \cdot \int_0^\beta d\tau \frac{d}{ds} B(s)\Big|_{s=-i\hbar\tau} = \frac{i}{\hbar}[B, \rho_0] \quad \Rightarrow \quad \rho_0 \int_0^\beta d\tau \frac{d}{ds} B(s)\Big|_{s=-i\hbar\tau} A(t) = \frac{i}{\hbar}[B,\rho_0]A(t) \qquad (1)$$

$$\Rightarrow \quad Tr\Big(\rho_0 \int_0^\beta d\tau \frac{d}{ds} B(s)\Big|_{s=-i\hbar\tau} A(t)\Big) = \underbrace{\frac{i}{\hbar} Tr\big([B,\rho_0]A(t)\big)}_{=\chi_{AB}(t)}$$

– on se souvient aussi que $\overset{(p.24)}{\chi_{AB}(t)} = i/\hbar \; Tr\big([B,\rho_0]A(t)\big)$, alors :

$$\cancel{\underbrace{\langle \chi_{AB}(t)\rangle}_{=\chi_{AB}(t)\ (\text{notation})} = i/\hbar\; Tr\big(\rho_0 ([B,\rho_0]A(t))\big)}$$

$$\Rightarrow \chi_{AB}(t) = \int_0^\beta d\tau \; \underbrace{Tr\Big(\rho_0 \frac{d}{ds}B(s)\Big|_{s=-i\hbar\tau} A(t)\Big)}_{= \langle \frac{d}{ds}B(s)|_{s=-i\hbar\tau} A(t)\rangle_{\rho_0}} \qquad (2)$$

(1) et (2) $\Rightarrow$

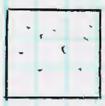
$$\boxed{\chi_{AB}(t) = \int_0^\beta d\tau \Big\langle \frac{d}{ds} B(s)\Big|_{s=-i\hbar\tau} \; A(t) \Big\rangle_{\rho_0}}$$

FORMULE DE KUBO

<u>Exemple</u> : – <u>conductivité électrique</u> : – soit le couplage

$$D = \int d^3x \; x\cdot\rho(x) \quad ; \; \rho(x) = \sum_n e_n \cdot \delta(x - x_n(t))$$

$$\Rightarrow \quad D = \sum_n e_n x_n(t)$$



$N e^-$

H

$$H_I(t) = -\underline{D}\cdot\underbrace{\underline{E}(t)}_{\to f(t)} \quad ; \; \underline{D} : \text{moment dipolaire total} \; ; \; \underline{D} = \sum_{n=1}^N e_n \cdot q_n \sim B$$

– observable A que l'on étudie : $\underline{J} = \sum_{n=1}^N e_n \cdot \overline{v}_n \quad ; \; \overline{v}_n = \dot{\overline{q}}_n \quad ; \; \underline{J} \sim A$

– pour appliquer la formule de Kubo :

$$J^i(t) = \sum_k \int dt' \underbrace{\sigma^{ik}(t-t')}_{\chi} \underbrace{E^k(t')}_{f} \quad ; \; \tilde{\sigma}^{ik}(\omega) = \lim_{\varepsilon\to 0} \int dt \; e^{i(\omega + i\varepsilon)t} \sigma^{ik}(t)$$

– on remarque que :

$$\frac{dD}{dt} = \sum_{n=1}^N e_n \frac{d\overline{q}_n}{dt} = \sum_{n=1}^N e_n \dot{\overline{q}}_n = \underline{J}$$

– en l'insérant dans la formule de Kubo :

$$\sigma^{ik}(t) = \int_0^\beta d\tau \big\langle J^i(-i\hbar\tau) J^k(t) \big\rangle_{\rho_0}$$

– interprétons cette relation, en la transformant un peu :

$$\tilde{\sigma}^{ik}(\omega) = \lim_{\varepsilon\to 0} \int_0^\beta d\tau \int_{\underset{\uparrow \text{causalité} : t>0}{0}}^\infty dt \; e^{i(\omega+i\varepsilon)t} \underbrace{\big\langle J^i(-i\hbar\tau) J^k(t)\big\rangle_{\rho_0}}_{\text{corrélations courant-courant dans l'état non perturbé } \rho_0}$$

$\Rightarrow$ tout le pb. revient à calculer les corrélations courant-courant.

– en limite classique $\hbar \to 0$, alors $J^i(-i\hbar\tau) = J^i(0)$, et donc,

$$\tilde{\sigma}^{ik}(\omega) = \lim_{\varepsilon\to 0} \beta \cdot \int_0^\infty dt \; e^{i(\omega+i\varepsilon)t} \big\langle J^i(0) J^k(t)\big\rangle_{\rho_0 \text{ éq. classique}}$$

$\longrightarrow$ plus simplement, directement ds le cas classique $\sigma^{ik}(t) = \beta \langle J^i(0) J^k(t)\rangle_{\text{éq.}}$

– la conductibilité électrique est la transformée de Fourier des corrélations courant-courant. On ne connaît pas d'autre formule qui connecte les courants et réponses dans le cas quantique.