Agrégation de physique
R. Volk

TD de thermodynamique : diffusion et marche au hasard

1 Quelques propriétés de l'équation de diffusion

L'objet de l'exercice est de montrer quelques propriétés de l'équation de diffusion, et de la résoudre par la méthode des moments. On étudie la diffusion d'un patch de concentration, $c(x,t)$, initialement localisé en $t=0$. On se place pour simplifier à une dimension et on note

$$N(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} c(x,t)dx, \tag{1}$$

le nombre total de particules contenues dans le patch. De manière plus générale, on définit les moments de la distribution

$$\langle x^p \rangle(t) = \frac{1}{N(t)} \int_{-\infty}^{+\infty} x^p c(x,t)dx \tag{2}$$

1. Ecrire l'équation décrivant l'évolution de la concentration si les particules diffusent dans un fluide immobile avec un coefficient de diffusion D.
   L'équation de diffusion s'écrit :
   $$\partial_t c = D\partial^2_{x,x} c \tag{3}$$

2. Montrer que $N(t)$ reste constant au cours du temps. Que représente la quantité $\Pi(x,t) = c(x,t)/N$?
   On peut ici calculer $dN/dt = d_t N$, une autre manière (équivalente) consiste à prendre les moments de l'équation de diffusion.
   $$\langle \partial_t c \rangle = D\langle \partial^2_{x,x} c \rangle \Leftrightarrow d_t N = D \int_{-\infty}^{+\infty} \partial^2_{x,x} c dx \tag{4}$$
   L'intégrale de droite est nulle puisque la distribution est localisée (i.e. elle décroît suffisamment vite à l'infini). On a donc
   $$\int_{-\infty}^{+\infty} \partial^2_{x,x} c dx = [\partial_x c]^{+\infty}_{-\infty} = 0. \tag{5}$$
   On en déduit que $N(t)$ reste constant. Une concentration étant positive par définition, $\Pi(x,t) = c(x,t)/N$ s'interprète comme la probabilité d'observer une particule en x à l'instant t.

3. Montrer que l'on a
   $$\frac{d\langle x \rangle}{dt} = 0 \tag{6}$$

Pour calculer $d_t\langle x^p\rangle$, on prend la moyenne de x^p fois l'équation de diffusion. Pour $p=1$, on a

$$\langle x\partial_t c\rangle = d_t\langle x\rangle = D\langle x\partial^2_{x,x}c\rangle \tag{7}$$

On peut calculer l'intégrale de droite

$$N\langle x\partial^2_{x,x}c\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x\partial^2_{x,x}c dx = [x\partial_x c]_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty}\partial_x c dx = [x\partial_x c]_{-\infty}^{+\infty} - [c]_{-\infty}^{+\infty} \tag{8}$$

Les crochets sont nuls car la distribution est à support compact. On en déduit que le patch ne bouge pas en moyenne (pas d'advection). A noter que pour une équation d'advection diffusion avec vitesse globale $\vec{U} = U\vec{e}_x$: $\partial_t c + U\partial_x c = D\partial^2_{x,x}c$, on aurait $d_t\langle x\rangle = U$, qui montre que le patch est bien transporté à la vitesse moyenne U.

4. Montrer que le moment d'ordre 2 vérifie

$$\frac{d\langle x^2\rangle}{dt} = 2D \tag{9}$$

et interprétez ce résultat.

Pour $p=2$, on a

$$\langle x^2\partial_t c\rangle = d_t\langle x^2\rangle = D\langle x^2\partial^2_{x,x}c\rangle \tag{10}$$

On peut calculer l'intégrale de droite

$$N\langle x^2\partial^2_{x,x}c\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2\partial^2_{x,x}c dx = [x^2\partial_x c]_{-\infty}^{+\infty} - 2\int_{-\infty}^{+\infty} x\partial_x c dx = -2[xc]_{-\infty}^{+\infty} + 2\int_{-\infty}^{+\infty} c dx = 2N \tag{11}$$

dont on déduit que

$$\frac{d\langle x^2\rangle}{dt} = 2D \tag{12}$$

Le moment d'ordre 2 indique l'écart quadratique à la moyenne (qui est nulle), et quantifie le carré de la taille typique du patch. Si $L = \sqrt{\langle x^2\rangle}$, on retrouve que $L \sim \sqrt{2Dt}$.

5. On suppose que le patch est Gaussien en $t=0$, de la forme :

$$c(x, t=0) = c_0 \exp\left(-\frac{x^2}{2x_0^2}\right) \tag{13}$$

On admet que la solution reste gaussienne, en déduire $c(x,t)$ à tout temps $t \geq 0$.

On rappelle le résultat $\int_{-\infty}^{+\infty}\exp(-x^2/2)dx = \sqrt{2\pi}$

On a en $t=0$ $\langle x\rangle(t=0) = 0$ et $\langle x^2\rangle(t=0) = x_0^2$. On en déduit que la moyenne ne change pas mais que $\langle x^2\rangle(t) = x_0^2 + 2Dt$. La concentration restant gaussienne, elle est alors de la forme :

$$c(x,t) = A(t)\exp\left(-\frac{x^2}{2\langle x^2\rangle}\right). \tag{14}$$

Il suffit de normaliser de telle manière que $N = \int c dx$ pour trouver $A(t)$. Il vient

$$N = \int_\infty c(x,t)dx = A(t)\int_\infty \exp\left(-\frac{x^2}{2\langle x^2\rangle}\right)dx. \tag{15}$$

On peut utiliser le résultat donné pour calculer

$$\int_\infty \exp\left(-\frac{x^2}{2\langle x^2\rangle}\right) dx = \sqrt{\langle x^2\rangle}\int_\infty \exp\left(-\frac{u^2}{2}\right) du = \sqrt{2\pi\langle x^2\rangle} \tag{16}$$

à l'aide du changement de variable $u = x/\sqrt{\langle x^2\rangle}$. On trouve alors que $N = c_0\sqrt{\pi x_0^2}$ et $N = A(t)\sqrt{2\pi\langle x^2\rangle}$, ce qui permet d'obtenir :

$$c(x,t) = c_0\sqrt{\frac{x_0^2}{\langle x^2\rangle}}\exp\left(-\frac{x^2}{2\langle x^2\rangle}\right), \qquad \langle x^2\rangle = x_0^2 + 2Dt \tag{17}$$

2 Une première approche microscopique

2.1 Le marcheur saoul

On considère une particule de position $\vec{X}(t) = (x(t), y(t), z(t))$ subissant un choc à chaque pas de temps τ, qui lui donne un incrément de position aléatoire, $\delta\vec{X}$, de module constant R. On suppose que la marche aléatoire est non biaisée de telle sorte que les incréments sont de moyenne nulle : $\langle\delta\vec{X}_p\rangle = \vec{0}$ avec p le numéro du choc et $\langle\bullet\rangle$ une moyenne sur les réalisations. On suppose aussi que les chocs sont décorrélés : $\langle\delta\vec{X}_p\cdot\delta\vec{X}_q\rangle = \delta_{pq}R^2$ avec δ_{pq} le symbol de Krönecker.

1. On suppose que la dynamique de la particule est diffusive, obtenir une estimation du coefficient de diffusion par analyse dimensionnelle.
   On peut appliquer le théorème Π (Vashy-Buckingham). Nous avons ici trois grandeurs dimensionnées R, τ, et D, et deux unités m et s. On ne peut donc construire qu'un nombre sans dimension, $D/(R^2/\tau)$, qui doit être constant (pas d'autre variable). Une estimation est donc $D = R^2/\tau$.

2. Montrer que le déplacement quadratique moyen de la particule croît linéairement avec le temps $t = N\tau$ où N est le nombre de chocs subit par la particule.
   On a $t = N\tau$ et $\vec{X}_N = \vec{X}_0 + \delta\vec{X}_1 + \cdots + \delta\vec{X}_N$. La position moyenne s'écrit

$$\langle(\vec{X}_N - \vec{X}_0)\rangle = \langle\delta\vec{X}_1 + \cdots + \delta\vec{X}_N\rangle = \vec{0} \tag{18}$$

   On en déduit que l'écart quadratique moyen s'écrit

$$\langle(\vec{X}_N - \vec{X}_0)^2\rangle = \langle(\delta\vec{X}_1 + \cdots + \delta\vec{X}_N)^2\rangle, \tag{19}$$

   qui se réécrit

$$\langle(\vec{X}_N - \vec{X}_0)^2\rangle = \sum_p\langle(\delta\vec{X}_p)^2\rangle + \sum_{p\neq q}\langle\delta\vec{X}_p\cdot\delta\vec{X}_q\rangle = NR^2 \tag{20}$$

   On en déduit

$$\langle(\vec{X}_N - \vec{X}_0)^2\rangle = \langle(\Delta\vec{X})^2\rangle = \frac{R^2}{\tau}N\tau = \frac{R^2}{\tau}t \tag{21}$$

   L'écart quadratique moyen croît bien linéairement avec le temps. Mais R^2/τ n'est pas le coefficient de diffusion ...cette quantité lui étant juste proportionnelle.

3. Le coefficient de diffusion est définit pour la composante x au travers de la relation :

$$\frac{1}{2}\frac{d\langle\Delta x^2\rangle}{dt} = D, \qquad \Delta x = x(t) - x(0). \tag{22}$$

Calculer le coefficient de diffusion. Puisque 'on est à 3 dimensions, $\langle\Delta x^2\rangle = \langle(\Delta\vec{X})^2\rangle/3$. On arrive donc à

$$\langle\Delta x^2\rangle = 2\frac{R^2}{6\tau}t, \tag{23}$$

qui montre que le coefficient de diffusion est $D = R^2/(6\tau)$. La prédiction dimensionnelle est correcte au préfacteur près.

2.2 Un premier modèle mécanique

On considère une particule libre de masse m de position $\vec{X}(t) = (x(t), y(t), z(t))$ et de vitesse $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$. A chaque pas de temps τ, elle subit un choc qui redistribue sa vitesse de manière aléatoire (en module et direction). On note $t_n = n\tau$ l'instant de chaque choc.
On suppose que les chocs sont indépendants et que la vitesse aléatoire vérifie :
- $\langle\vec{v}\rangle = \frac{1}{N}\sum\vec{v}(t_n) = \vec{0}$ pour un grand nombre de chocs.
- $\langle v_i v_j\rangle = \frac{1}{N}\sum v_i(t_n)v_j(t_n) = \delta_{ij}v_q^2$ pour un grand nombre de chocs, avec δ_{ij} le symbol de Krönecker et v_q la vitesse quadratique moyenne (par définition).

1. Appliquer le PFD à la particule pour obtenir la position en t_n en fonction de celle en t_{n-1}. Puisque la particule est libre, il y a conservation de la vitesse et on a pour le nième choc $\vec{v}(t_n > t \geq t_{n-1}) = \vec{v}_n$. On a donc $\vec{X}(t_n) = \vec{X}(t_{n-1}) + \tau\vec{v}_n$.
2. Montrer que l'on a $\langle\vec{X}(t) - \vec{X}(0)\rangle = \vec{0}$, avec $t = N\tau$ (marche aléatoire non biaisée). On reprend le raisonnement de l'exercice précédent $\vec{X}_N - \vec{X}_0 = \tau\sum_{k=1}^{N}\vec{v}_k$. Par définition de la vitesse moyenne, $\langle\vec{X}(t_N) - \vec{X}(0)\rangle = \vec{0}$.
3. Montrer que l'on a $\langle(x(t) - x(0))^2\rangle = 2Dt_n$ et donner une expression du coefficient de diffusion D.
On reprend le raisonnement de l'exercice précédent $(\vec{X}_N - \vec{X}_0)^2 = \tau^2(\sum_{p=1}^{N}\vec{v}_k)^2$. On trouve alors que $\langle(\vec{X}(t_N) - \vec{X}(0))^2\rangle = 3\tau v_q^2 N\tau$. soit $\langle(\vec{X}(t_N) - \vec{X}(0))^2\rangle = 3\tau v_q^2 t$. Pour la composante x, on aura $\langle(x(t_N) - x(0))^2\rangle = 2(\tau v_q^2/2)t$, qui montre que $D = \tau v_q^2/2$.
4. On suppose que l'agitation aléatoire provient du bain thermique, de température T, dans lequel est plongée la particule. En déduire une expression de v_q en fonction de T et exprimer le coefficient de diffusion en fonction de la température.
L'équipartition dit que l'on doit avoir $mv_q^2/2 = kT/2$ puisque v_q est définie composante par composante. On en déduit que l'on a

$$D = \frac{kT}{\gamma}, \qquad \gamma = \frac{m}{\tau/2} \tag{24}$$

Ici γ a la dimension d'un coefficient de friction fluide. On va montrer que c'est en fait le coefficient de friction que l'on aurait en utilisant un modèle de type Drude, qui dérive en fait de l'équation de Langevin.
5. **On suppose à partir de maintenant** que la particule n'est plus libre, mais subit une force constante $\vec{F} = m\vec{g}$ (ou $q\vec{E}$) en plus de l'agitation par le bain. Expliquer quelles situations on cherche à modéliser en fonction de l'expression de $\vec{F}$.

$\vec{F} = m\vec{g}$ correspond à l'expérience de Jean Perrin discutée dans la section suivante. $\vec{F} = q\vec{E}$ correspond à un modèle de collisions de la conductivité dans un métal.

6. Montrer que le déplacement moyen $\langle \vec{X}(t_n) - \vec{X}(0) \rangle$ n'est plus nul, mais que la particule possède une vitesse de dérive $\vec{v}_{\text{drift}}$ que l'on exprimera dans le cas $\vec{F} = q\vec{E}$.
   En appliquant le PFD, on trouve $\vec{v}(t_n > t \geq t_{n-1}) = \vec{v}_n + \frac{q}{m}\vec{E}(t - t_{n-1})$
   $$\vec{X}_n = \vec{X}_{n-1} + \tau\vec{v}_n + \frac{q\tau^2}{2m}\vec{E}. \tag{25}$$
   Après un grand nombre de choc, on aura
   $$\vec{X}_N - \vec{X}_0 = \tau\sum_{k=1}^{N}\vec{v}_k + N\frac{q\tau^2}{2m}\vec{E} \tag{26}$$
   Cette situation correspond à une vitesse moyenne
   $$\vec{v}_{\text{drift}} = \frac{\vec{X}_N - \vec{X}_0}{N\tau} = \frac{q\tau}{2m}\vec{E} \tag{27}$$

7. Comparer l'expression obtenue pour $\vec{v}_{\text{drift}}$ à celle que donnerait le modèle Drude avec un "frottement fluide" de temps de réponse τ_d. Comment choisir τ_d pour que ce modèle de Drude donne le même résultat que le modèle des collisions ?
   Dans le cas du modèle de Drude, de temps de relaxation τ_d, on a $\vec{v} = \frac{q\tau_d}{m}\vec{E}$. Pour trouver le même résultat que le modèle des collisions, il choisir $\tau_d = \tau/2$. On peut alors définir une force de friction fluide équivalente $\vec{F}_{\text{fluide}} = -\gamma\vec{v}$ avec $\gamma = m/\tau_d = 2m/\tau$. On alors le résultat :
   $$D = \frac{kT}{\gamma}, \qquad \gamma = \frac{2m}{\tau} \tag{28}$$
   qui n'est autre que la relation de Stokes-Einstein que l'on va démontrer à partir de l'expérience de Jean-Perrin, ce qui est le raisonnement original d'Einstein.

3 L'expérience de Jean Perrin et la relation Stokes-Einstein

On considère des microparticules de rayon r_p, de densité ρ_p, en mouvement dans un fluide de densité ρ_f, et de viscosité dynamique η. Elle sont soumises à l'action de la gravité et on note D leur coefficient de diffusion dans le liquide, dont on suppose que la température, T, est constante. Le fluide occupe l'espace $z > 0$, l'altitude $z = 0$ constituant un fond impénétrable. On note $c(z)$ la concentration volumique de particules à l'altitude z lorsqu'un régime stationnaire est atteint.

Le but de cet exercice est de démontrer la relation de Stokes-Einstein
$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r_p} \tag{29}$$

1. On suppose pour simplifier que $\rho_p \gg \rho_f$, quelle est la vitesse de sédimentation des particules ? En déduire une expression du flux convectif de particules.
   On néglige la poussée d'Archimède. On a donc la somme du poids et de la traînée qui est nul en régime établi. $-6\pi\eta r_p\vec{v}_s - 4/3\pi r_p^3\rho_p g\vec{e}_z = \vec{0}$. On trouve donc $\vec{v}_s = -2/9(r_p^2 g/\eta)\vec{e}_z = mg/(6\pi\eta r_p)$. Si on note c le nombre de particules par unité de volume, on a alors un courant de particules $\vec{j}_c = c\vec{v}_s$.

2. Que se passerait-il en l'absence du phénomène de diffusion ?
   Toutes les particules tombent au fond, ce qui n'est pas ce qu'on observe expérimentalement. On observe un profil exponentiel.
3. Quel est l'expression du flux diffusif de particules ? En déduire l'équation vérifiée par la densité de particules.
   A une dimension, on aura $\vec{j}_d = -Dd_z c\vec{e}_z$. En régime établi, le flux de particules est conservé $div(\vec{j}_c + \vec{j}_d) = 0$. A une dimension on a donc $j_d + j_c = $ cte. Toutefois, il y a un mur impénétrable en $z = 0$, qui impose que le flux de particules est nul. La constante est donc nulle et la concentration vérifie : $u_s c + Dd_z c = 0$.
4. Intégrer cette relation pour trouver la répartition $c(z)$.
   La solution générale s'écrit : $c(z) = c_0 \exp(-u_s z/D)$. La quantité $\langle z\rangle = D/u_s$ représente la hauteur moyenne d'une microparticule.
5. Par identification avec une loi bien connue de la physique statistique, montrer la relation de Stokes-Einstein.
   Dans le cas d'une particule d'énergie potentielle $E_p = mgz$ baignant dans un bain thermique de température T, la densité probabilité de présence de la particule à une altitude z vérifie la statistique de Boltzmann $P(z) \propto \exp(-mgz/kT)$. Or $P = c/N$ avec N le nombre total de particules. On en déduit que le coefficient de diffusion est lié à la température T par la relation de Stokes-Einstein
   $$D = \frac{kT}{\gamma}, \qquad \gamma = 6\pi\eta r_p \tag{30}$$

4 Dynamique brownienne et modèle de Langevin (C-2020)

Le corrigé "officiel de cette partie se trouve sur le site de l'agrégation". Je propose ici un corrigé personnel qui n'engage que l'auteur.

On considère une particule de masse m, de vecteur position $\vec{r}$ et de vitesse $\vec{v}$. Plongée dans un fluide visqueux, cette dernière est soumise à une force de frottement fluide de la forme $\vec{F} = -\gamma\vec{v}$ avec $\gamma = m/\tau_p$ son coefficient de frottement. On suppose que l'ensemble des forces conservatives auxquelles la particule est soumise sont décrites par l'énergie potentielle $U(\vec{r}, t)$. Les collisions avec les particules du fluide induisent un mouvement aléatoire décrit formellement par l'introduction d'une force aléatoire, dite force de Langevin, $\vec{F}_L(t)$. Cette force est un bruit blanc gaussien, entièrement décrite par sa valeur moyenne

$$\langle \vec{F}_L(t)\rangle = \vec{0} \tag{31}$$

et sa corrélation telle que

$$\langle F_{L,i}(t)F_{L,j}(t')\rangle = \Gamma\delta_{ij}\delta(t - t'), \tag{32}$$

avec $\delta(t)$ la distribution de Dirac et Γ une constante.
On définit le coefficient de diffusion

$$D = \frac{1}{3}\int_0^{+\infty} \langle \vec{v}(t)\cdot\vec{v}(0)\rangle dt \tag{33}$$

et on admet la relation de Stokes-Einstein (démontrée dans la section précédente)

$$D = \frac{kT}{\gamma} \tag{34}$$

4.1 Equation de Langevin

1. Quelle est la signification physique de l'équation (32) ? Pourquoi parle-t-on de bruit blanc ?
La force est à mémoire courte puisque la corrélation est une fonction $\delta(t)$. Ses composantes sont aussi décorrélées. Le module du spectre du bruit (densité spectrale de puissance) est la TF de la fonction d'autocorrélation (Th. de Wiener-Kintchine). La TF de $\delta(t)$ étant une constante, le spectre est plat quelle que soit la fréquence, on parle donc de bruit blanc.
2. Établir l'équation du mouvement de la particule.
La particules de masse m est soumise à une force conservative $\vec{F}_U = -\vec{\nabla}U(\vec{r},t)$, à la force de traînée de Stokes $\vec{F} = -\gamma\vec{v}$, et à la force aléatoire $\vec{F}_L$. L'équation du mouvement est donc :
$$m\frac{d\vec{v}}{dt} = -\gamma\vec{v} - \vec{\nabla}U(\vec{r},t) + \vec{F}_L \tag{35}$$
3. En l'absence de forces extérieures ($U(\vec{r},t) = \text{Cte}$), montrer que dans la limite où $t \gg \tau_p$
$$\langle v^2 \rangle = \frac{3\Gamma\tau_p}{2m^2} \tag{36}$$
Le corrigé donne une correction en deux lignes ... Ce calcul est difficile, c'est un classique du cours de physique statistique hors équilibre du M2 de physique statistique dispensé à l'ENSL ...
L'équation du mouvement est
$$\frac{d\vec{v}}{dt} = -\frac{\vec{v}}{\tau_p} + \frac{\vec{F}_L}{m} \tag{37}$$
que l'on peut intégrer formellement entre 0 et t en utilisant le résultat proposé
$$\vec{v}(t) = \vec{v}_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_p}\right) + \int_0^t \frac{\vec{F}(t')}{m} \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau_p}\right) dt' \tag{38}$$
Il faut ensuite prendre le carré de cette expression puis calculer sa moyenne d'ensemble. On trouve :
$$\begin{aligned} v(t)^2 = v_0^2 \exp\left(-\frac{2t}{\tau_p}\right) + \left(\int_0^t \frac{\vec{F}(t')}{m} \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau_p}\right) dt'\right)^2 \dots \\ +2\exp\left(-\frac{t}{\tau_p}\right) \int_0^t \vec{v}_0 \cdot \frac{\vec{F}(t')}{m} \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau_p}\right) dt' \end{aligned} \tag{39}$$
En prenant la moyenne d'ensemble, qui consiste à moyenner sur la condition initiale $\vec{v}_0$ et sur les réalisations de de $\vec{F}_L$, il reste donc
$$\begin{aligned} \langle v(t)^2 \rangle = \langle v_0^2 \rangle \exp\left(-\frac{2t}{\tau_p}\right) + \left\langle \left(\int_0^t \frac{\vec{F}(t')}{m} \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau_p}\right) dt'\right)^2 \right\rangle + \dots \\ 2\exp\left(-\frac{t}{\tau_p}\right) \int_0^t \left\langle \vec{v}_0 \cdot \frac{\vec{F}(t')}{m} \right\rangle \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau_p}\right) dt' \end{aligned} \tag{40}$$

Il faut préciser ici qu'il n'y a pas de corrélation entre la condition initiale et la force, donc le 3ème terme : $\langle \vec{v}_0 \cdot \vec{F}(t') \rangle$ est nul (attention, ça ne veut pas dite que $\langle \vec{v}(t) \cdot \vec{F}(t) \rangle = 0$ car c'est bien la force qui fait changer la vitesse. $\vec{v}_0$ est la condition initiale).
Le premier terme de l'équation (40) fait intervenir $\langle v_0^2 \rangle$ qui est non nul, mais disparaît dans la limite $t \gg \tau_p$. Pour $t \gg \tau_p$, il ne reste donc que le second terme, que l'on peut écrire

$$\langle v(t)^2 \rangle = \int_0^t \int_0^t \left\langle \frac{\vec{F}(t')}{m} \cdot \frac{\vec{F}(t'')}{m} \right\rangle \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau_p}\right) \exp\left(-\frac{t-t''}{\tau_p}\right) dt'dt'' \tag{41}$$

avec $\left\langle \vec{F}(t') \cdot \vec{F}(t'') \right\rangle = 3\Gamma\delta(t'-t'')$. On aura donc

$$\langle v(t)^2 \rangle = \frac{3\Gamma}{m2} \int_0^t \int_0^t \delta(t'-t'') \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau_p}\right) \exp\left(-\frac{t-t''}{\tau_p}\right) dt'dt'' \tag{42}$$

qui donne

$$\langle v(t)^2 \rangle = \frac{3\Gamma}{m^2} \int_0^t \exp\left(-2\frac{t-t'}{\tau_p}\right) dt' = \frac{\Gamma}{m^2} \exp\left(-2\frac{t}{\tau_p}\right) \int_0^t \exp\left(2\frac{t'}{\tau_p}\right) dt' \tag{43}$$

soit

$$\langle v(t)^2 \rangle = \frac{3\Gamma}{m^2} \exp\left(-2\frac{t}{\tau_p}\right) \frac{\tau_p}{2} \left(\exp\left(2\frac{t}{\tau_p}\right) - 1\right) \tag{44}$$

Encore une fois, en utilisant la limite $t \gg \tau_p$, le second terme devient nul et on aura :

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3\Gamma\tau_p}{2m^2} \tag{45}$$

Pour cela, on pourra utiliser la solution de l'équation

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = -\frac{\vec{v}}{\tau_p} + \frac{\vec{F}(t)}{m} \tag{46}$$

qui s'écrit

$$\vec{v}(t) = \vec{v}_0 \exp\left(-\frac{t-t_0}{\tau_p}\right) + \int_{t_0}^t \frac{\vec{F}(t')}{m} \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau_p}\right) dt' \tag{47}$$

pour une condition initiale $\vec{v} = \vec{v}_0$ en $t = t_0$.

4. En déduire, en justifiant, la relation $\Gamma = 2\gamma kT$.
   Pas besoin d'avoir répondu à la question précédente pour faire celle-ci. On a $m\langle v^2 \rangle/2 = 3kT/2$ pour une particule dans un bain thermique. On en déduit que $kT = \Gamma\tau_p/2m$, ce qui se réécrit $\Gamma = 2\gamma kT$.

5. Montrer que l'on a la relation cinématique

$$\frac{1}{2}\frac{d\langle \vec{r}^2 \rangle}{dt} = \int_0^t \langle \vec{v}(u) \cdot \vec{v}(0) \rangle du \tag{48}$$

Il y a un non dit ici, pour trouver cette relation on doit supposer que la particule est en $\vec{r}_0 = 0$ à l'instant initial. Sinon on a

$$\frac{1}{2}\frac{d\langle (\vec{r}-\vec{r}_0)^2 \rangle}{dt} = \int_0^t \langle \vec{v}(u) \cdot \vec{v}(0) \rangle du \tag{49}$$

Il est certain que si des candidat.e.s on essayé de faire ce calcul ils n'y sont pas arrivé à cause de ce non-dit.

Intégrons formellement l'équation $\vec{v} = d\vec{r}/dt$. On a $\vec{r}(t) = \vec{r}_0 + \int_0^t \vec{v}(u)du$. On a par ailleurs $\vec{v}(t) = d\vec{r}/dt = d(\vec{r} - \vec{r}_0)/dt$. On peut multiplier ces deux expression pour faire apparaître :

$$(\vec{r} - \vec{r}_0) \cdot \frac{d(\vec{r} - \vec{r}_0)}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d(\vec{r} - \vec{r}_0)^2}{dt} = \int_0^t \vec{v}(u) \cdot \vec{v}(t)du \tag{50}$$

En prenant la moyenne d'ensemble on arrive à

$$\frac{1}{2}\frac{d\langle(\vec{r} - \vec{r}_0)^2\rangle}{dt} = \int_0^t \langle\vec{v}(u) \cdot \vec{v}(t)\rangle du \tag{51}$$

Le processus aléatoire pour $\vec{v}$ est invariant dans le temps, ce qui donne $\langle\vec{v}(u) \cdot \vec{v}(t)\rangle = \langle\vec{v}(0) \cdot \vec{v}(t-u)\rangle$. On a alors

$$\frac{1}{2}\frac{d\langle(\vec{r} - \vec{r}_0)^2\rangle}{dt} = \int_0^t \langle\vec{v}(0) \cdot \vec{v}(t-u)\rangle du. \tag{52}$$

On peut ici changer de variable $\tau = t - u$, pour obtenir

$$\frac{1}{2}\frac{d\langle(\vec{r} - \vec{r}_0)^2\rangle}{dt} = -\int_t^0 \langle\vec{v}(0) \cdot \vec{v}(\tau)\rangle d\tau = \int_0^t \langle\vec{v}(0) \cdot \vec{v}(\tau)\rangle d\tau \tag{53}$$

6. Établir le comportement asymptotique de $\langle\vec{r}^2\rangle$ pour $t \gg \tau_p$, en fonction de D et t. Commenter

   On a pas vraiment de possibilité de comprendre pourquoi il faut $t \gg \tau_p$ à ce moment précis à part à dire que τ_p est le temps de relaxation du système. En fait on a $\langle\vec{v}(0) \cdot \vec{v}(\tau)\rangle = \langle v^2\rangle \exp(-\tau/\tau_p)$, mais c'est long à montrer par la voie proposée. C'est en revanche assez facile en passant en complexes avec la transformée de Fourier en utilisant le Th. de Wiener-Kintchine.

   τ_p étant le temps de relaxation du système, on peut supposer que le temps de corrélation de la vitesse est de l'ordre de τ_p. Pour un temps $t \gg \tau_p$, on aura donc :

$$\frac{1}{2}\frac{d\langle(\vec{r} - \vec{r}_0)^2\rangle}{dt} \simeq \int_0^{+\infty} \langle\vec{v}(0) \cdot \vec{v}(\tau)\rangle d\tau. \tag{54}$$

   La dynamique est alors diffusive et on a :

$$\langle(\vec{r} - \vec{r}_0)^2\rangle \simeq 6Dt. \tag{55}$$

4.2 Étude numérique de l'équation de Langevin

Dans cette partie, on cherche à simuler numériquement le mouvement d'une particule brownienne libre. En annexe de ce sujet, page 29, est établie une convention de symbolique algorithmique pour implémenter cette étude numérique. À titre d'exemple, un algorithme simple, noté A1, est présenté page 30. On se place dans le cas 1D et on cherche à simuler numériquement l'équation du mouvement suivante

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = -\gamma\frac{dx}{dt} + F_L(t) \tag{56}$$

Le temps t est discrétisé en un ensemble d'instants ($t_i = i\Delta t$), avec Δt le pas de temps de la simulation, $i \in [1, N]$, et on note la position $x_i = x(t = t_i)$. On cherche à établir l'équivalent numérique de la force de Langevin. On dispose pour cela d'une fonction numérique w consistant en un générateur de nombres aléatoire gaussien, (w_i), de valeur moyenne nulle $\langle w_i \rangle = 0$, et de variance unité : $\langle w_i w_j \rangle = \delta_{ij}$.

1. Établir l'expression numérique des variables dx/dt, d^2x/dt^2 en fonction de x_i, x_{i-1}, x_{i-2} et Δt.
   Les définitions les plus naturelles sont $dx/dt \simeq (x_i - x_{i-1})/\Delta t$ et $d^2x/dt^2 = dv/dt \simeq (x_i + x_{i-2} - 2x_{i-1})/\Delta t^2$

2. Montrer que l'équivalent numérique de la force de Langevin F_L est

$$F_L(t_i) \Leftrightarrow \sqrt{\frac{2kT\gamma}{\Delta t}}w_i \tag{57}$$

   Le processus continu et le processus discret sont tous deux des processus gaussiens. Il suffit qu'ils aient même moyenne et corrélation pour être identiques. Ils sont déjà de moyenne nulle. Ensuit, nous avons dans le cas discret $\langle F_L(t_i)F_L(t_j)\rangle = \delta_{ij}2kT\gamma/\Delta t$ et dans le cas continu $\langle F_L(t)F_L(t')\rangle = 2kT\gamma\delta(t-t')$. Clairement les préfacteurs sont correct. Examinons la fonction $f(t) = 1/\Delta t$ pout $t \in [0, \Delta t]$, et $f(t) = 0$ si $t > \Delta t$. Cette fonction numérique est une approximation de la distribution $\delta(t)$ puisque sa valeur tend vers l'infini quand $\Delta t \to 0$ tout en satisfaisant la relation de somme $\int_{-\infty}^{+\infty} f(t)dt = 1 = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t)dt$

3. En déduire l'expression de x_i en fonction de x_{i-1}, x_{i-2} et w_i.
   Il suffit d'appliquer les définitions données

$$m\frac{x_i + x_{i-2} - 2x_{i-1}}{\Delta t^2} = -\frac{m}{\tau}\frac{x_i - x_{i-1}}{\Delta t} + \sqrt{\frac{2kT\gamma}{\Delta t}}w_i \tag{58}$$

   Il suffit de réexprimer

$$x_i + x_{i-2} - 2x_{i-1} = -\frac{\Delta t}{\tau}(x_i - x_{i-1}) + \frac{\sqrt{2kT\gamma}}{m}\Delta t^{3/2}w_i \tag{59}$$

$$\left(1 + \frac{\Delta t}{\tau}\right)x_i = \left(2 + \frac{\Delta t}{\tau}\right)x_{i-1} - x_{i-2} + \frac{\sqrt{2kT\gamma}}{m}\Delta t^{3/2}w_i \tag{60}$$

$$x_i = \frac{2 + \frac{\Delta t}{\tau}}{1 + \frac{\Delta t}{\tau}}x_{i-1} - \frac{1}{1 + \frac{\Delta t}{\tau}}x_{i-2} + \frac{\sqrt{2kT\gamma}}{m\left(1 + \frac{\Delta t}{\tau}\right)}\Delta t^{3/2}w_i \tag{61}$$

4. Montrer qu'en choisissant Δt de manière pertinente, la résolution numérique est simplifiée comme suit

$$x_i = x_{i-1} + \sqrt{2D\Delta t}w_i \tag{62}$$

   Supposons qu'on choisisse un pas de temps $\Delta t \gg \tau$. On aura alors

$$x_i \simeq x_{i-1} - \frac{\tau}{\Delta t}x_{i-2} + \frac{\tau}{m}\sqrt{2kT\gamma}\Delta t w_i \tag{63}$$

avec $\gamma = m/\tau$, on finit par obtenir

$$x_i \simeq x_{i-1} + \sqrt{2\frac{kT}{\gamma}\Delta t} w_i \tag{64}$$

On retombe sur un processus diffusif avec $D = kT/\gamma$

$$x_i \simeq x_{i-1} + \sqrt{2D\Delta t} w_i \tag{65}$$

5. Du point de vue numérique, quel intérêt a-t-on à choisir un tel pas temporel ? Quelles contrainte(s) cela impose-t-il ?
   Si on veut simuler cette marche au hasard sur un temps très long $t \gg \tau$ sur laquelle la décorrélation de la vitesse a lieu, avec un grand nombre de réalisations pour faire des moyennes d'ensemble, on a intérêt à se placer dans l'approximation diffusive. En revanche, si on veut simuler la dynamique aux temps courts, alors il faut un pas de temps $\Delta t \ll \tau$.
   Dans la suite, on se place dans l'approximation des régimes diffusifs $x_i = x_{i-1} + \sqrt{2D\Delta t} w_i$
6. Expliquer brièvement quelle situation physique permet de simuler l'algorithme A1 (situé page 30) par le calcul du couple de variables (t, X).
   C'est exactement la dynamique brownienne 1D.
   On considère désormais que cette particule brownienne est soumise à une force extérieure dépendante du temps $F(x, t)$.
7. Modifier l'algorithme A1 afin de proposer un algorithme permettant de calculer la position X d'une particule après avoir diffusé pendant un temps t, en présence d'une force extérieure $F(x, t)$ supposée connue.
   L'approximation diffusive correspond à négliger le terme mdv/dt dans l'équation du mouvement, pour obtenir $-\gamma v + F(x, t) = 0$, ce qu'on appelle la limite suramortie pour laquelle on écrira $dx = dtF(x, t)/\gamma$. La discrétisation est alors assez simple

$$x_i = x_{i-1} + \frac{F(x_{i-1}, t_{i-1})}{\gamma}\Delta t + \sqrt{2D\Delta t} w_i \tag{66}$$