Thermodynamique – TD n$^{\text{o}}$ 9 : Le problème de sortie de Kramers

Benjamin Langlois, Swann Piatecki et Guilhem Semerjian

Juin 2012

On considère une particule brownienne à une dimension, de masse m, soumise à une force dérivant de l'énergie potentielle $U(x)$ et à une force aléatoire. Dans la limite où le coefficient de friction γ est très grand la position $x(t)$ de la particule vérifie l'équation de Langevin suramortie

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = -\frac{1}{m\gamma}U'(x(t)) + \xi(t) \ , \tag{1}$$

où $\xi(t)$ est un processus aléatoire gaussien. On note $\langle \cdot \rangle$ la moyenne par rapport à la réalisation de ξ, dont les deux premiers moments sont

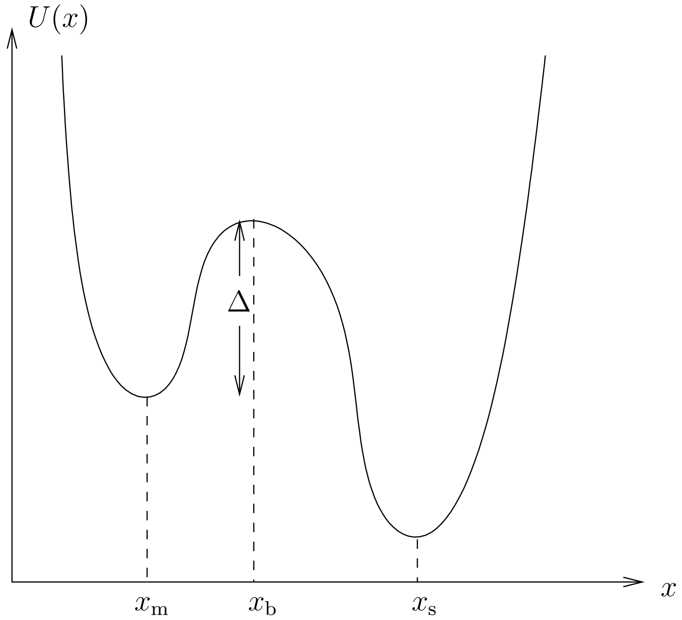
$$\langle \xi(t) \rangle = 0 \ , \qquad \langle \xi(t)\xi(t') \rangle = \frac{2\Gamma}{\gamma^2}\,\delta(t-t') \ . \tag{2}$$

On montre alors que la densité de probabilité $P(x,t)$ de la position de la particule vérifie l'équation de Fokker-Planck

$$\frac{\partial}{\partial t}P(x,t) = -\frac{\partial}{\partial x}J(x,t) \ , \qquad \text{avec} \qquad J(x,t) = -\frac{1}{m\gamma}U'(x)P(x,t) - \frac{\Gamma}{\gamma^2}\frac{\partial P}{\partial x} \ . \tag{3}$$

1. Interpréter qualitativement les deux termes du flux de probabilité $J(x,t)$.
2. Quelle doit être la valeur de Γ pour que la distribution de Gibbs-Boltzmann, $P_{\text{eq}}(x) = e^{-\beta U(x)}/Z$, soit une solution stationnaire de l'équation de Fokker-Planck ? On supposera cette condition vérifiée dans toute la suite.
3. On considère un potentiel harmonique, $U(x) = \frac{1}{2}\alpha x^2$, avec α une constante positive. A $t = 0$ la particule est en $x = x_0$.
   - (a) Calculer $x(t)$ en fonction des valeurs de $\xi(s)$ pour $s \in [0,t]$. On introduira un temps caractéristique τ_0.
   - (b) En déduire la valeur des deux premiers moments de $x(t)$, i.e. $\langle x(t) \rangle$ et $\langle x(t)^2 \rangle$.
   - (c) Vérifier que $P(x,t)$ est la distribution Gaussienne fixée par ces deux moments.
   - (d) Représenter schématiquement l'allure d'une réalisation typique de $x(t)$.
   - (e) Représenter schématiquement l'allure de $P(x,t)$ pour différents temps.

4. On considère maintenant un potentiel ayant la forme schématisée ci-dessous :



Il peut par exemple modéliser la cinétique d'une réaction chimique : x est alors la coordonnée de réaction, l'état métastable autour de x_{m} représente les réactifs, l'état stable x_{s} les produits de la réaction, il existe donc un état de transition en x_{b} avec une barrière énergétique Δ à franchir. On suppose que la température est « basse » (on précisera par la suite par rapport à quoi).

(a) La particule est placée initialement dans le puits de potentiel autour de x_{m}, i.e.

$$P(x, t = 0) = \delta(x - x_0) \qquad \text{avec} \;\; x_0 < x_{\mathrm{b}} \; . \tag{4}$$

Représenter qualitativement l'allure d'une réalisation typique de $x(t)$, ainsi que la forme de $P(x, t)$ pour différents temps. On distinguera deux échelles de temps différentes, $\tau_0 \ll \tau_1$.

(b) On veut montrer qu'à basse température l'échelle de temps la plus longue, τ_1, obéit à la loi d'Arrhénius, $\tau \sim e^{\beta\Delta}$, à l'ordre dominant. Pour cela on choisit une abscisse x_2 dans le puits stable, $x_{\mathrm{b}} < x_2 < x_{\mathrm{s}}$, et l'on suppose que la particule est absorbée quand elle atteint x_2 et qu'elle est alors réinjectée dans le puits métastable, en $x_1 < x_{\mathrm{m}}$. On cherchera donc une solution stationnaire $P_{\mathrm{st}}(x)$ de l'équation de Fokker-Planck correspondant à un flux $J_0 > 0$ et vérifiant la condition aux limites $P_{\mathrm{st}}(x_2) = 0$.

Justifier l'expression

$$\tau_1 = \frac{\int_{x_1}^{x_2} \mathrm{d}x \, P_{\mathrm{st}}(x)}{J_0} \; . \tag{5}$$

(c) Calculer $P_{\mathrm{st}}(x)$, en le cherchant sous la forme $P_{\mathrm{st}}(x) = f(x) e^{-\beta U(x)}$.

(d) Représenter l'allure de $f(x)$. En déduire le comportement de τ_1 dans la limite de basse température.