

Physique Statistique avancée

Guglielmo Pasa

Notes du cours de :

Prof. Ph. Martin

10 décembre 2015

Table des matières

1	Le mouvement brownien	5
1.1	La théorie d'Einstein (1905)	5
1.1.1	La marche aléatoire	5
1.1.2	Limite du continu	6
1.1.3	Constante de diffusion et relation d'Einstein	9
1.1.4	Marche aléatoire asymétrique – Équation de Schmoluchovski	10
1.1.5	Particule avec friction et force harmonique	10
1.2	Théorie de Langevin du mouvement Brownien (1930)	10
1.2.1	Force aléatoire et équation de Langevin	10
1.2.2	Fluctuations temporelle de la vitesse	11
1.2.3	Fluctuations temporelles de la position	12
2	Processus stochastiques	15
2.1	Propriétés générales	15
2.1.1	Probabilité absolues et conditionnelles	16
2.1.2	Mouvement brownien comme processus stochastique	18
2.1.3	Notion de probabilité conditionnelle	20
2.2	Processus markoviens	20
2.2.1	Définitions	20
2.2.2	Exemples : processus déterministe, mouvement brownien	20
2.2.3	Équation de Chapman-Kolmogorov	21
2.2.4	Processus stationnaires et faiblement stationnaires	22
2.3	Processus gaussiens	24
2.3.1	Définitions et propriétés générales	24
2.3.2	Moments des processus gaussiens	24
2.3.3	Fonction génératrice d'un processus gaussien	25
3	Processus de Markov, Éq. de Fokker-Planck	29
3.1	Introduction	29
3.2	Dérivation de l'équation de Fokker-Planck	30
3.3	Mouvement brownien d'Einstein : processus de Wiener	32
3.4	Processus d'Ornstein-Uhlenbeck	32
3.5	Équation de Kramers	36

3.5.1	Cas du Laser	36
3.6	Intégrales de chemin	37
4	L'équation maîtresse	43
4.1	Dérivation de l'équation maîtresse	43
4.2	Applications	45
4.2.1	Équation à un pas (birth and death)	45
4.2.2	Marche aléatoire en temps continu	45
4.2.3	Émission et absorption de photons	46
4.2.4	Réaction chimique	47
4.3	Équilibre détaillé	47
4.4	Algorithme de Métropolis	48
4.5	Démonstration de l'équilibre détaillé	48
4.5.1	Renversement du temps	50
4.5.2	Approche de l'équilibre	51
4.6	Le théorème H	54
5	Théorie de la réponse linéaire	57
5.1	Réponse d'un système de spins à un champ extérieur	57
5.2	Propriétés de la fonction de réponse	58
5.2.1	causalité	58
5.2.2	homogénéité dans le temps	59
5.2.3	analyticité	59
5.2.4	relation avec la dissipation d'énergie	59
5.3	Forme explicite de la fonction de réponse	61
5.3.1	Relation d'Einstein	65
5.4	Formule de Kubo pour la conductivité électrique	66

Chapitre 1

Le mouvement brownien

Parmi les précurseurs de cette étude on compte un certain Leuwenhoek (1632-1723). Le mouvement brownien tire son nom de l'observation qu'un botaniste, R. Brown (1773-1858), fit en 1827 au sujet de pollen en suspension dans une solution. Les faits d'observation sont les suivants :

- le mouvement est irrégulier, sans tangentes,
- le mouvement est d'autant plus erratique que la particule possède une petite masse, que la viscosité du fluide est faible et que la température est élevée,
- le mouvement ne cesse jamais.

En 1909 Jean Perrin prend en compte la collision des molécules sur la particule brownienne pour décrire son mouvement.

1.1 La théorie d'Einstein (1905)

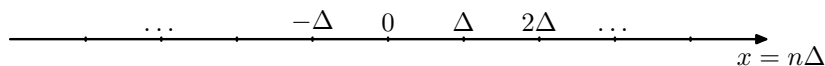
Soit t_c le temps entre deux collisions microscopiques, τ l'intervalle de temps entre deux observations ($\tau \gg t_c$). Soit encore $t = n\tau$ la durée d'observation ($n \gg 1$).

On suppose qu'à chaque instant $t = k\tau$ toutes les directions sont équiprobables pour la position à l'instant ultérieur $t + \tau$.

On discrétise l'espace en un réseau sur lequel la particule occupe un nœud particulier au cours du temps. C'est le modèle de la marche aléatoire.

1.1.1 La marche aléatoire

Plaçons-nous dans le cas unidimensionnel. La marche aléatoire se fait sur une droite et les pas ont une longueur de Δ .



À chaque intervalle de temps τ , la particule se déplace d'un nœud vers la gauche avec une probabilité p et vers la droite avec une probabilité $q = 1 - p$.

La grandeur à laquelle on s'intéresse est :

$$P(0, 0 | n\Delta, k\tau),$$

la probabilité de trouver la particule au nœud $n\Delta$ après k pas (i.e. après un temps $t = k\tau$.)

On peut représenter ce problème par un diagramme espace-temps comme celui de la figure Fig. 1.1. Le nombre de chemins qui aboutissent en n après k pas est donné par :

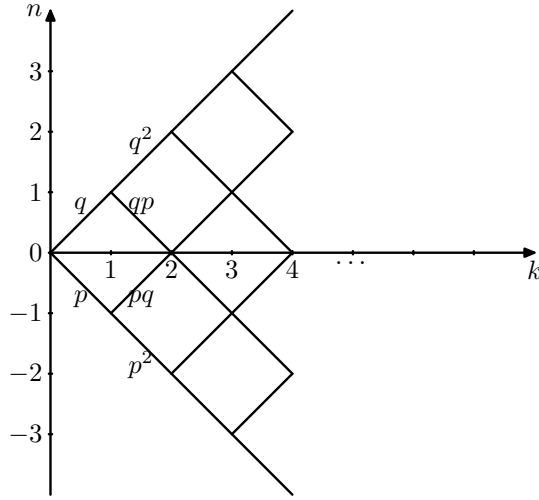


FIGURE 1.1 – diagramme espace-temps de la marche aléatoire. Sont indiquées, sur chaque branche, les probabilités correspondantes.

$$\binom{k}{\frac{k+n}{2}} = \frac{k!}{\left(\frac{k-n}{2}\right)! \left(\frac{k+n}{2}\right)!}.$$

C'est le nombre de manière possible de choisir $\frac{k+n}{2}$ pas à droite parmi k pas. On obtient ainsi :

$$P(0, 0 | n\Delta, k\tau) = P(n, k) = \frac{k!}{\left(\frac{k-n}{2}\right)! \left(\frac{k+n}{2}\right)!} p^{\frac{k+n}{2}} q^{\frac{k-n}{2}}, \quad (1.1)$$

avec $|n| \leq k$ et avec n et k de même parité.

1.1.2 Limite du continu

Pour passer au continu, on fera le passage aux limites :

$$\begin{aligned} n &\rightarrow \infty, & \Delta &\rightarrow 0, & n\Delta &= x \\ k &\rightarrow \infty, & \tau &\rightarrow 0, & k\tau &= t. \end{aligned}$$

avec $D = \frac{\Delta^2}{2\tau}$, x et t fixés.

On utilise l'expression :

$$P(n\Delta, k\tau) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} (pe^{i\phi} + qe^{-i\phi})^k e^{-in\phi} d\phi, \quad (1.2)$$

Car on a :

$$(pe^{i\phi} + qe^{-i\phi})^k = \sum_{l=0}^k p^l q^{k-l} \binom{k}{l} e^{i\phi(2l-k)},$$

et comme :

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d\phi e^{-im\phi} = \begin{cases} 1 & \text{si } m = 0 \\ 0 & \text{si } m \neq 0 \end{cases},$$

alors (1.2) représente bien (1.1).

Cas de la marche symétrique : $p = q = \frac{1}{2}$

Si la marche est symétrique, alors $p = q = \frac{1}{2}$ et on a :

$$P(n\Delta, k\tau) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d\phi \cos^k \phi e^{-in\phi}.$$

Si $f(n\Delta)$ est une observable :

$$\langle f \rangle_{k\tau} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{P(n\Delta, k\tau)}{\Delta} f(n\Delta) \Delta.$$

et lorsque $\Delta \rightarrow 0$, en posant $P(x, t) = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{P(n\Delta, k\tau)}{\Delta}$:

$$\langle f \rangle (t) = \int_{-\infty}^{\infty} P(x, t) f(x) dx.$$

Il s'agit maintenant de trouver $P(x, t)$. On a :

$$\begin{aligned} \frac{P(n\Delta, k\tau)}{\Delta} &= \frac{1}{2\pi\sqrt{2D\tau}} \int_{-\pi}^{\pi} d\phi e^{-i\frac{x}{\sqrt{2D\tau}}\phi} e^{\frac{t}{\tau} \ln \cos \phi}, \quad \text{avec : } \begin{cases} \Delta = \sqrt{2D\tau} \\ k = \frac{t}{\tau} \end{cases}, \\ &= \frac{1}{2\pi\sqrt{2D}} \int_{-\frac{\pi}{\sqrt{\tau}}}^{\frac{\pi}{\sqrt{\tau}}} d\psi e^{-i\frac{x}{\sqrt{2D}}\psi} e^{\frac{t}{\tau} \ln \cos(\sqrt{\tau}\psi)}, \quad \text{où : } \psi = \frac{\phi}{\sqrt{\tau}}. \end{aligned}$$

En prenant :

$$\ln \cos(\sqrt{\tau}\psi) \simeq -\frac{\tau\psi^2}{2} \frac{1}{\cos^2(\theta\sqrt{\tau}\psi)} + \dots, \quad 0 \leq \theta \leq \pi.$$

on a :

$$P(x, t) = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{P(n\Delta, k\tau)}{\Delta} = \frac{1}{2\pi\sqrt{2D}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\frac{x}{\sqrt{2D}}\psi} e^{-\frac{t}{2}\psi^2} d\psi.$$

En utilisant la relation :

$$\int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-\frac{1}{2}ay^2} e^{-ixy} = \sqrt{\frac{2\pi}{a}} e^{-\frac{x^2}{a}},$$

on obtient :

$$P(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}.$$

On peut vérifier que $P(x, t)$ satisfait à l'équation de diffusion :

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x, t) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} P(x, t),$$

avec la condition initiale : $P(x, t = 0) = \delta(x)$. Dans le cas tridimensionnel, on a :

$$P(\vec{x}, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi Dt}^3} e^{-\frac{|\vec{x}|^2}{4Dt}},$$

qui est solution de l'équation de diffusion tridimensionnelle :

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\vec{x}, t) = D \Delta P(\vec{x}, t),$$

où Δ est le laplacien et avec la condition initiale : $P(\vec{x}, 0) = \delta(\vec{x})$.

on peut maintenant aisément calculer :

$$\langle x \rangle (t) = \int_{-\infty}^{\infty} x P(x, t) dx = 0,$$

et :

$$\langle x^2 \rangle (t) = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 P(x, t) dx = 2Dt,$$

ce qui caractérise un processus diffusif.

De manière plus générale, si $x(t_0) = x_0$, on a :

$$P(\vec{x}_0, t_0 | \vec{x}, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D(t-t_0)}^3} e^{-\frac{|\vec{x}-\vec{x}_0|^2}{4D(t-t_0)}},$$

avec cette fois : $P(\vec{x}_0, t_0 | \vec{x}, t_0) = \delta(\vec{x} - \vec{x}_0)$.

On peut encore noter que :

$$P(n\Delta, (k+1)\tau) = pP((n-1)\Delta, k\tau) + qP((n+1)\Delta, k\tau).$$

Ce qui dans le cas symétrique ($p = q = \frac{1}{2}$) donne :

$$P(n\Delta, (k+1)\tau) - P(n\Delta, k\tau) = \frac{1}{2}(P((n-1)\Delta, k\tau) - 2P(n\Delta, k\tau) + P((n+1)\Delta, k\tau))$$

$$\frac{1}{\tau}(\dots) = \frac{\Delta^2}{2\tau} \frac{(\dots)}{\Delta^2}$$

$$\downarrow \tau \rightarrow 0$$

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x, t) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} P(x, t),$$

comme on l'a affirmé plus haut.

On a vu que la solution gaussienne vérifie l'équation de diffusion, avec la condition initiale $P(0, 0|x, 0) = \delta(x)$. L'équation de diffusion étant linéaire, une superposition de solutions vérifie également cette équation. En particulier, si la distribution initiale en $t = t_0$ est $P_{t_0}(y)$, la solution correspondante est donnée par :

$$\int dy P(y, t_0|x, t)P_{t_0}(y), \quad \text{où : } P(y, t_0|x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D(t-t_0)}} e^{-\frac{|x-y|^2}{4D(t-t_0)}}.$$

1.1.3 Constante de diffusion et relation d'Einstein

La constante D , constante de diffusion, doit pouvoir être interprétée physiquement. C'est l'objet de cette section.

Considérons un ensemble de N particules browniennes indépendantes. La densité s'exprime par :

$$n(x, t) = NP(x, t), \quad \int dx n(x, t) = N,$$

et on a :

$$\frac{\partial}{\partial t} n(x, t) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} n(x, t).$$

On définit le courant de diffusion :

$$j_D(x, t) = -D \frac{\partial}{\partial x} n(x, t),$$

qui satisfait l'équation de continuité :

$$\frac{\partial}{\partial t} n(x, t) + \frac{\partial}{\partial x} j_D(x, t) = 0.$$

Supposons ces particules dans un récipient. La gravitation va générer un courant gravifique :

$$j_g(x, t) = n(x, t)v,$$

où v est la vitesse de chute des particules. Selon l'équation de Newton, en supposant une force de frottement linéaire en la vitesse, on a :

$$m \frac{d}{dt} v = -m\gamma v - mg.$$

À l'équilibre $\frac{d}{dt} v = 0$ donc $v = -\frac{g}{\gamma}$. Le courant total est donné par : $j_{\text{total}} = j_D + j_g$.

À l'équilibre thermique on a :

$$\frac{n_{\text{éq.}}(x)}{n_{\text{éq.}}(x_0)} = e^{-\frac{1}{kT}(x-x_0)mg}.$$

Ce qui donne pour les courants :

$$\begin{aligned} j_{D \text{ éq.}}(x) &= -D \frac{\partial}{\partial x} n_{\text{éq.}}(x) = D n_{\text{éq.}}(x_0) \frac{mg}{kT} e^{-\frac{1}{kT} mg(x-x_0)} \\ &= n_{\text{éq.}}(x) D \frac{mg}{kT} \\ j_{g \text{ éq.}}(x, t) &= -n_{\text{éq.}}(x) \frac{g}{\gamma}. \end{aligned}$$

À l'équilibre :

$$j_{\text{total,éq.}}(x) = n_{\text{éq.}}(x) \left(D \frac{mg}{kT} - \frac{g}{\gamma} \right) = 0,$$

ce qui donne la relation d'Einstein :

$$D = \frac{k_B T}{m\gamma}.$$

On remarque que D ne dépend plus de g , donc du champ appliqué. D ne dépend que des paramètres intrinsèques à la particule et au milieu considérés (m et γ .)

La mesure de D permet l'estimation du nombre d'Avogadro N_A (Perrin : prix Nobel de 1926) car elle permet une estimation de k_B , la constante de Boltzman.

1.1.4 Marche aléatoire asymétrique – Équation de Schmoluchovski

1.1.5 Particule avec friction et force harmonique

1.2 Théorie de Langevin du mouvement Brownien (1930)

On interprète le mouvement de la particule due à l'effet de la friction :

$$m \frac{d}{dt} v = -m\gamma v.$$

On s'intéresse à $\langle v \rangle$, or :

$$m \frac{d}{dt} \langle v \rangle = -m\gamma \langle v \rangle,$$

d'où :

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

où $[\gamma] = s^{-1}$, γ étant le taux d'amortissement de la vitesse.

1.2.1 Force aléatoire et équation de Langevin

Comme équation du mouvement, on prendra :

$$m \frac{d}{dt} v(t) = -m\gamma v(t) + f(t) \quad (1.3)$$

où f représente l'effet des collisions des particules du fluides sur la particule brownienne. On va supposer que f est aléatoire. Si on répète l'expérience N fois, dans chaque cas on observera une force différente après un temps t $f_1(t), \dots, f_N(t)$.

On définit la force moyenne et la vitesse moyenne :

$$\begin{aligned}\langle f \rangle (t) &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f_i(t) \\ \langle v \rangle (t) &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i(t).\end{aligned}$$

On fait l'approximation :

$$\langle f \rangle (t) = 0,$$

ce qui implique :

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

1.2.2 Fluctuations temporelle de la vitesse

On a :

$$\langle v(t_1)v(t_2) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i(t_1)v_i(t_2).$$

La solution de (1.3) est :

$$v(t) = \int_0^t ds e^{-\gamma(t-s)} \frac{f(s)}{m} + v_0 e^{-\gamma t}. \quad (1.4)$$

On peut alors calculer :

$$\begin{aligned}v(t_1)v(t_2) &= \int_0^{t_1} ds_1 \int_0^{t_2} ds_2 e^{-\gamma(t_1-s_1)} e^{-\gamma(t_2-s_2)} \frac{f(s_1)f(s_2)}{m^2} \\ &\quad + \text{termes linéaires en } f + v_0^2 e^{-\gamma(t_1+t_2)}.\end{aligned}$$

En prenant la moyenne $\langle \dots \rangle$ le terme linéaire est nul et on obtient :

$$\begin{aligned}\langle v(t_1)v(t_2) \rangle &= \int_0^{t_1} ds_1 \int_0^{t_2} ds_2 e^{-\gamma(t_1-s_1)} e^{-\gamma(t_2-s_2)} \frac{\langle f(s_1)f(s_2) \rangle}{m^2} \\ &\quad + v_0^2 e^{-\gamma(t_1+t_2)}.\end{aligned}$$

Pour poursuivre on va effectuer l'hypothèse suivante :

hypothèse : il n'y a aucune corrélation entre $f(s_1)$ et $f(s_2)$, c'est-à-dire :

$$\langle f(s_1)f(s_2) \rangle = c\delta(s_1 - s_2).$$

Ainsi :

$$\begin{aligned} \langle v(t_1)v(t_2) \rangle &= \frac{c}{m^2} \int_0^{t_1} ds_1 e^{-\gamma(t_1+t_2)} e^{2\gamma s_1} + v_0^2 e^{-\gamma(t_1+t_2)} \\ &= \frac{c}{2\gamma m^2} \left(e^{-\gamma(t_1-t_2)} - e^{-\gamma(t_1+t_2)} \right) + v_0^2 e^{-\gamma(t_1+t_2)}, \end{aligned}$$

où $t_1 > t_2$. Si $t_2 > t_1$, il suffit d'inverser t_1 et t_2 dans le premier terme. Ainsi, en général :

$$\boxed{\langle v(t_1)v(t_2) \rangle = \frac{c}{2\gamma m^2} \left(e^{-\gamma(t_1-t_2)} - e^{-\gamma(t_1+t_2)} \right) + v_0^2 e^{-\gamma(t_1+t_2)}}.$$

À l'équilibre, selon l'équipartition de l'énergie :

$$\langle \frac{1}{2} m v^2(t) \rangle \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2} k_B T.$$

Or :

$$\frac{1}{2} m \langle v^2(t) \rangle = \frac{c}{4\gamma m} (1 - e^{-2\gamma t}) + v_0^2 e^{-2\gamma t} \frac{m}{2} \rightarrow \frac{1}{2} k_B T,$$

d'où :

$$\frac{c}{2\gamma m} = k_B T,$$

soit :

$$\boxed{c = 2\gamma m k_B T.}$$

On constate de plus que la particule ne se souvient plus de sa condition initiale pour t grand, grâce au facteur $e^{-2\gamma t}$ qui accompagne la condition initiale v_0^2 , et fait tendre le terme vers 0 lorsque $t \rightarrow \infty$.

1.2.3 Fluctuations temporelles de la position

En intégrant (1.4) avec la condition initiale $x(0) = x_0 = 0$, on obtient la position moyenne :

$$\langle x \rangle_{v_0}(t) = \int_0^t \langle v \rangle_{v_0}(s) ds = v_0 \int_0^t e^{-\gamma s} ds = v_0 \left(\frac{1 - e^{-\gamma t}}{\gamma} \right).$$

D'où l'on peut calculer :

$$\langle x^2 \rangle_{v_0}(t) = \int_0^t ds_1 \int_0^t ds_2 \langle v(s_1)v(s_2) \rangle_{v_0},$$

ce qui donne :

$$\langle x^2 \rangle(t) = \frac{2k_B T}{m\gamma} t + \frac{k_B T}{m\gamma^2} (4e^{-\gamma t} - e^{-2\gamma t} - 3) + v_0^2 \frac{1}{\gamma^2} (1 - e^{-\gamma t})^2.$$

La théorie d'Einstein prédisait : $\langle x^2 \rangle(t) = 2Dt$. Or on voit que

$$\langle x^2 \rangle_{\text{Langevin}}(t) \simeq 2Dt$$

pour $t \rightarrow \infty$. De plus la théorie de Langevin nous donne le comportement pour $t \rightarrow 0$:

$$\langle x^2 \rangle_{\text{Langevin}}(t) \simeq (v_0 t)^2,$$

i.e. le comportement d'une particule libre. C'est bien ce à quoi on pouvait s'y attendre, puisque pour des temps très brefs, la particule ne reçoit pas de chocs et se comporte comme une particule libre.

La théorie de Langevin complète la théorie d'Einstein en faisant le lien avec la mécanique de Newton, ce qui faisait défaut dans la théorie d'Einstein.

Chapitre 2

Processus stochastiques

2.1 Propriétés générales

Un processus est dit stochastique si son déroulement temporel peut être analysé en termes de probabilités.

Soit $x(t)$ une observable d'un tel processus.

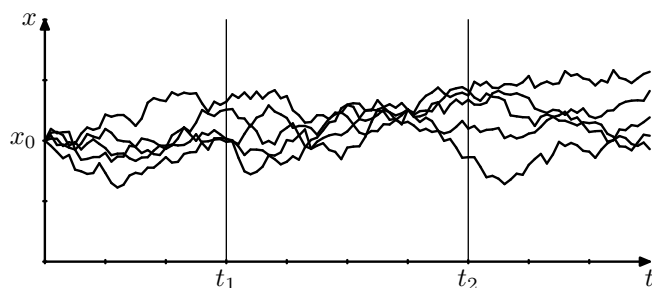


FIGURE 2.1 – Ensemble de $N = 5$ mesures d'un processus stochastique. Chaque ligne représente une mesure. On a représenté la mesure des processus à deux temps différents t_1 et t_2 , correspondant à $x_i(t_1)$ et $x_i(t_2)$ pour $i = 1, \dots, 5$.

Le fait que le processus est stochastique se traduit par ce que si on répète l'expérience plusieurs fois, on obtient des résultats aléatoires. Pour chaque t , $x(t)$ est une variable aléatoire.

Supposons que l'on procède à N observations d'un tel processus. On mesure l'observable $x(t)$ au temps t afin d'obtenir un ensemble de N mesures $x_i(t)$ (cf. Fig. 2.1).

Il est souvent impossible de reproduire une expérience. On peut alors substituer au nombreuses expériences une observation unique, en la découpant en tranches de durée fixée, disons T , et en considérant chaque tranche comme une nouvelle expérience (cf. Fig. 2.2). Il faut évidemment disposer d'une séquence temporelle suffisamment longue. On définit alors la moyenne à t fixé :

$$\langle x(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i(t),$$

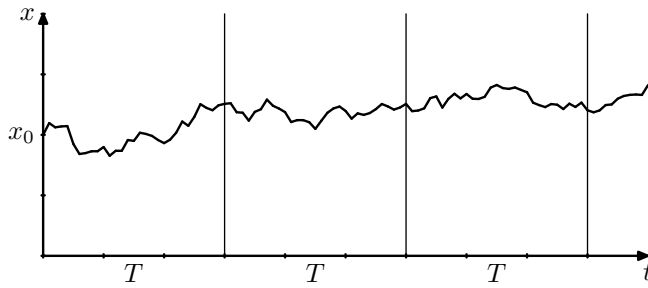


FIGURE 2.2 – Fragmentation d’une longue observation en plusieurs observations plus courtes, de durée T .

et la corrélation à t_1 et à t_2 fixés :

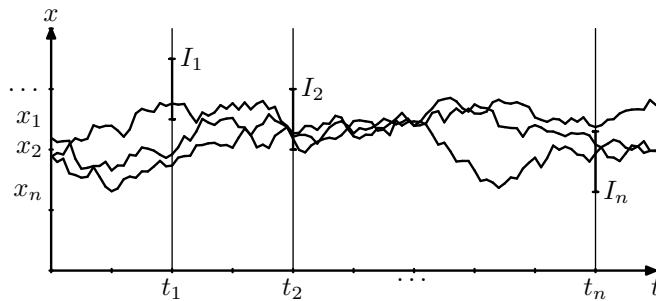
$$\langle x(t_1)x(t_2) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i(t_1)x_i(t_2).$$

2.1.1 Probabilité absolues et conditionnelles

Soient $I_k = [x_k, x_k + dx_k]$, $k = 1, \dots, n$. On définit :

$$W(x_1, t_1; x_2, t_2; \dots; x_n, t_n) dx_1 \dots, dx_n,$$

la probabilité de trouver $x(t_k)$ dans I_k , ($k = 1, \dots, n$), soit le quotient du nombre de réalisations qui passent dans I_k au temps t_k par le nombre total de réalisations. La distribution



$W(1, 2, \dots, n)$ (où on a utilisé la notation abrégée $1 \equiv (x_1, t_1)$ etc.) satisfait les propriétés suivantes :

- i) $W(1, \dots, n) \geq 0$,
- ii) $\int dx_k W(1, \dots, k-1, k, k+1, \dots, n) = W(1, \dots, k-1, k+1, \dots, n)$,
- iii) $\int dx_1 dx_2 \dots dx_n W(1, \dots, n) = 1$,
- iv) $W(1, 2, \dots, n)$ est invariant sous la permutation des (x_i, t_i) .

Definition 1

Un *processus stochastique* $x(t)$ est défini par la donnée d'une fonction $W(x_1, t_1; \dots; x_n, t_n)$ qui satisfait aux conditions i) à iv) ci-dessus.

On définit la *corrélation (ou moment)* à n temps du processus par :

$$c(t_1, \dots, t_n) = \int dx_1 \dots dx_n x_1 \dots x_n W(x_1, t_1; \dots; x_n, t_n) \\ = \langle x(t_1) \dots x(t_n) \rangle .$$

En particulier, on définit la *moyenne* par :

$$\langle x(t) \rangle = \int dx W(x, t)x.$$

Comme en probabilité on définit la fonction d'*autocorrélation* :

$$K(t_1, t_2) = \langle (x(t_1) - \langle x(t_1) \rangle)(x(t_2) - \langle x(t_2) \rangle) \rangle \\ = \langle x(t_1)x(t_2) \rangle - \langle x(t_1) \rangle \langle x(t_2) \rangle = c(t_1, t_2) - c(t_1)c(t_2).$$

Cette fonction mesure l'influence du système sur lui-même à des instants différents.

Supposons que l'on ait indépendance statistique en des instants différents. Cela s'exprime, en terme de corrélations, par :

$$c(t_1, t_2) = c(t_1)c(t_2).$$

Ce qui s'exprime également par :

$$K(t_1, t_2) = 0.$$

Un processus est dit faiblement corrélé si $K(t_1, t_2) \rightarrow 0$ lorsque $t_1 - t_2 \rightarrow \infty$.

En probabilité on utilise la notion de fonction génératrice définie par :

$$G(\lambda) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(i\lambda)^n}{n!} c_n.$$

ce qui donne :

$$G(\lambda) = \int dy p(y) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(i\lambda y)^n}{n!} = \int dy e^{i\lambda y} p(y) = \mathfrak{F}(p(y))(\lambda).$$

Les fonctions génératrices ont la propriété intéressante :

$$\left. \frac{d^n}{d\lambda^n} G(\lambda) \right|_{\lambda=0} = i^n c_n.$$

D'autre part on définit les *cumulants* K_n du processus par :

$$\ln G(\lambda) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{i^n}{n!} \lambda^n K_n.$$

On montre alors que :

$$\begin{aligned} K_1 &= \langle y \rangle \\ K_2 &= \langle y^2 \rangle - \langle y \rangle^2 \\ &\dots \end{aligned}$$

On définit de même pour les processus stochastiques une fonction génératrice par la fonctionnelle :

$$G(f) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{i^n}{n!} \int dt_1 \dots \int dt_n f(t_1) \dots f(t_n) c(t_1, \dots, t_n),$$

où $c(t_1, \dots, t_n) = \langle x(t_1) \dots x(t_n) \rangle$. On obtient :

$$\begin{aligned} G(f) &= \left\langle \sum_{n=0}^{\infty} \frac{i^n}{n!} \int dt_1 \dots \int dt_n f(t_1) \dots f(t_n) x(t_1) \dots x(t_n) \right\rangle \\ &= \left\langle \sum_{n=0}^{\infty} \frac{i^n}{n!} \left(\int dt f(t) x(t) \right)^n \right\rangle \\ &= \left\langle \exp \left(i \int f(t) x(t) dt \right) \right\rangle. \end{aligned}$$

Les cumulants du processus stochastique sont définis par :

$$\ln G(f) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{i^n}{n!} \int dt_1 \dots \int dt_n f(t_1) \dots f(t_n) K(t_1, \dots, t_n).$$

On observe que :

$$\begin{aligned} K(t) &= c(t) \\ K(t_1, t_2) &= c(t_1, t_2) - c(t_1)c(t_2) \\ &\dots \end{aligned}$$

2.1.2 Mouvement brownien comme processus stochastique

Soient $y_i(t), \dot{y}_i(t)$ les coordonnées et vitesses des particules du fluide et soit $x(t), v(t)$ la position et la vitesse de la particule test.

On va supposer que les lois de Newton décrivent le mouvement de toutes les particules. Les conditions initiales sont :

$$\begin{aligned} y_i^0 &= y_i(t=0), & v_i^0 &= \dot{y}_i(t=0) \\ x^0 &= x(0), & v^0 &= v(0) = \dot{x}(0). \end{aligned}$$

La trajectoire de la particule test dépend des positions initiales et des vitesses initiales des autres particules de sa propre position et de sa vitesse initiales : $x(t, \omega) = x(t; x^0, v^0; y_i^0, v_i^0)$.

On définit $\omega = (x^0, v^0; y_i^0, v_i^0)$, les conditions initiales dans l'espace de phases Γ . En général ω est inconnu et sera représenté par une distribution de probabilité des conditions initiales :

$$\mu(\omega), \quad \text{avec : } \int d\omega \mu(\omega) = 1.$$

L'ensemble des probabilités jointes W est clairement donné par :

$$W(x_1, t_1; \dots; x_n, t_n) = \int d\omega \mu(\omega) \delta(x(t_1, \omega) - x_1) \dots \delta(x(t_n, \omega) - x_n).$$

Bien sûr, les $x(t, \omega)$ sont inconnus (à moins de résoudre les équations de Newtons !!). On vérifie que W satisfait les conditions i) à iv).

Un théorème dû à Kolmogorov affirme que si W satisfait les conditions i) à iv), on peut toujours écrire W comme ci-dessus.

La théorie que nous décrivons dans cette section se généralise aux problèmes non mécaniques pour lesquels il n'existe pas d'équations déterministes.

À chaque temps, on fait l'étude statistique des réalisations. On regarde à des temps donnés les probabilités jointes que les chemins passent par les intervalles I_k ce qui spécifie $W(x_1, t_1; \dots; x_n, t_n)$.

La donnée de l'ensemble de ces fonctions W pour tout n et pour tout choix de t et de x spécifie le phénomène stochastique.

On a :

- a) $W \geq 0$
- b) $W(1, \dots, n) = W(\pi(1), \dots, \pi(n))$, pour tout $\pi \in \mathcal{P}_n$
- c) $\int dx_1 W(x_1, t_1; \dots; x_n, t_n) = W(x_2, t_2; \dots; x_n, t_n)$
- d) $\int dx_1 \dots dx_n W = 1$.

Et si f est une fonction des n variables aléatoires :

$$\begin{aligned} \langle f \rangle_{t_1, \dots, t_n} &= \int dx_1 \dots dx_n f(x_1, \dots, x_n) W(x_1, t_1; \dots; x_n, t_n) \\ &= \langle f(x(t_1), \dots, x(t_n)) \rangle. \end{aligned}$$

Le processus est dit *stationnaire* s'il est invariant sur les translations du temps, i.e. si :

$$W(x_1, t_1; \dots, x_n, t_n) = W(x_1, t_1 + \tau; \dots, x_n, t_n + \tau)$$

En particulier :

$$W(x_1, t_1) = W(x_1, t_1 + \tau) = W(x_1),$$

et :

$$W(x_1, t_1; x_2, t_2) = W(x_1, 0; x_2, t_2 - t_1) = W(x_1, x_2; t_2 - t_1).$$

2.1.3 Notion de probabilité conditionnelle

On se donne $t_1 \leq t_2 \cdots \leq t_k$, on définit :

$$P(x_1, t_1; \dots; x_k, t_k | x_{k+1}, t_{k+1}; \dots; x_n, t_n)$$

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

$$\begin{aligned} P(x_1, t_1; \dots; x_k, t_k | x_{k+1}, t_{k+1}; \dots; x_n, t_n) \\ = \frac{W(x_1, t_1; \dots; x_k, t_k; x_{k+1}, t_{k+1}; \dots; x_n, t_n)}{W(x_1, t_1; \dots; x_k, t_k)} \end{aligned}$$

D'après les propriétés de W on remarque que :

- On ne peut pas échanger un argument du passé avec un argument du futur, la symétrie est perdue.
- Les probabilités P ont les propriétés i) à iv) par rapport aux arguments du futur.

La donnée des W ou des P contient la même information, à condition d'adjoindre l'information indépendante $W(1)$. En effet :

$$\begin{aligned} W(1, 2) &= W(1)P(1|2) \\ &\dots \\ W(1, \dots, n) &= W(1)P(1|2) \dots P(1, \dots, n-1|n). \end{aligned}$$

2.2 Processus markoviens

2.2.1 Définitions

Un *processus markovien* est un processus stochastique tel que :

$$P(x_1, t_1, \dots; x_k, t_k | x_{k+1}, t_{k+1}) = P(x_k, t_k | x_{k+1}, t_{k+1}).$$

En d'autres termes, l'état futur du système ne dépend que du pas précédent et non pas de toute l'histoire du système.

2.2.2 Exemples : processus déterministe, mouvement brownien

Si le processus a la propriété de Markov, la description du système est grandement simplifiée :

$$W(1, 2, \dots, n) = W(1)P(1|2) \dots P(n-1|n) \quad t_1 \leq \dots \leq t_n.$$

Ainsi le processus est défini uniquement à l'aide de deux fonctions ; W qui distribue le chemin à temps fixe et P , la probabilité à deux arguments.

Le processus est entièrement défini par la donnée de $W(x, t)$ et $P(x_1, t_1 | x_2, t_2)$ (pour $t_1 \leq t_2$) qui fait office de probabilité de transition.

L'intérêt des processus de Markov vient de ce que leurs propriétés sont agréables. La théorie est simple et riche. Mais est-ce que les processus physiques sont markoviens ?

Il faut discuter au cas par cas, selon la situation physique et choisir une bonne variable pour le processus aléatoire. En outre il faut prendre des précautions, car si $x(t)$ est markovien, $f(x(t)) = y(t)$ n'est en général pas markovien.

Dans le cas du mouvement brownien, il est légitime de supposer qu'il a la propriété de Markov. Á chaque instant on observe une position, et la position suivante est strictement aléatoire (c'est la démarche que l'on a adoptée auparavant). Le mouvement brownien a une invariance temporelle et spatiale :

$$\begin{aligned} P(x_1, t_1 + \tau; \dots | \dots; x_n, t_n + \tau) &= P(x_1, t_1; \dots | \dots; x_n, t_n) \\ P(x_1 + \Delta, t_1; \dots | \dots; x_n + \Delta, t_n) &= P(x_1, t_1; \dots | \dots; x_n, t_n) \end{aligned}$$

Ainsi P est de la forme :

$$P(x_1, t_1; \dots; x_k, t_k | x_{k+1}, t_{k+1}) = F(x_2 - x_1, t_2 - t_1; \dots; x_{k+1} - x_k, t_{k+1} - t_k).$$

et comme chaque pas ne dépend pas des incréments précédents on a :

$$P(x_1, t_1; \dots; x_k, t_k | x_{k+1}, t_{k+1}) = F(x_{k+1} - x_k, t_{k+1} - t_k),$$

ce qui correspond à la propriété de Markov. Les incréments sont indépendants les uns des autres.

Il est donc légitime de décrire le mouvement brownien comme un processus de Markov. Ce ne serait pas le cas si l'on avait suivi la trajectoire microscopique dans le fluide, la trajectoire dépendant de tout son passé. De façon grossière, ou à grande échelle, (coarse scale) la propriété de Markov est valable.

2.2.3 Équation de Chapman-Kolmogorov

Cherchons les contraintes sur P (la probabilité de transition) dans les processus de Markov. Clairement :

$$\boxed{\int dx_2 \underbrace{P(x_1, t_1 | x_2, t_2)}_{P(1|2) \geq 0} = 1 \quad \int \underbrace{W(x, t) dx}_{W(x, t) \geq 0} = 1.} \quad (2.1)$$

et on a :

$$\int dx_2 W(x_1, t_1; x_2, t_2; x_3, t_3) = W(x_1, t_1) \int P(x_1, t_1 | x_2, t_2) P(x_2, t_2 | x_3, t_3) dx_2,$$

d'où :

$$W(x_1, t_1; x_3, t_3) = W(x_1, t_1) P(x_1, t_1 | x_3, t_3).$$

Donc :

$$\boxed{P(x_1, t_1 | x_3, t_3) = \int dx_2 P(x_1, t_1 | x_2, t_2) P(x_2, t_2 | x_3, t_3)} \quad (2.2)$$

C'est l'équation de *Chapman-Kolmogorov*. Elle signifie que l'on passe de x_1, t_1 à x_3, t_3 en sommant sur toutes les façons de passer quelque part au temps t_2 .

La relation entre la distribution à un point et P s'obtient par :

$$\int dx_1 W(x_1, t_1 | x_2, t_2) = \int W(x_1, t_1) P(x_1, t_1 | x_2, t_2) dx_1,$$

d'où :

$$W(x_2, t_2) = \int dx_1 W(x_1, t_1) P(x_1, t_1 | x_2, t_2). \quad (2.3)$$

Definition 2

Un *processus de Markov* est défini par la donnée d'une probabilité de transition $P(x_1, t_1 | x_2, t_2)$ et d'une distribution $W(x, t)$ satisfaisant les relations (2.1), (2.2) et (2.3).

Inversement, si on a un processus de Markov, il définit P et W qui satisfont les relations (2.1), (2.2) et (2.3). Ainsi il suffit de se donner une probabilité absolue à un temps et une probabilité conditionnelle à deux temps.

2.2.4 Processus stationnaires et faiblement stationnaires

Definition 3

Un processus de Markov est dit *stationnaire* si :

- $P(x_1, t_1 + \tau | x_2, t_2 + \tau) = P(x_1, t_1 | x_2, t_2)$ donc : $P(x_1, t_1 | x_2, t_2) = P(x_1, 0 | x_2, t_2 - t_1)$.
- $W(x, t) = W(x, 0)$.

On dit qu'il est *faiblement stationnaire* si seul a) est vraie.

En général s'il n'y a pas de champs extérieurs variables, on les systèmes seront stationnaires.

Loi de semi-groupe pour les processus markoviens faiblement stationnaires

Pour les processus faiblement stationnaires l'origine du temps n'a aucune incidence. On a : $P = P(x_1 | x_2, t_2)$.

On peut penser à P comme à une matrice. Si x_1, x_2 sont discrets, alors P est une matrice :

$$P(x_1 | x_2, t_2) = (x_1 | T_t | x_2),$$

est l'élément de matrice correspondant aux états x_1, x_2 et où T_t est une famille de matrices indexée par le temps t .

Pour voir ce que devient l'équation de Chapman-Kolmogorov, introduisons :

$$\left. \begin{array}{l} \tau_1 = t_2 - t_1 \\ \tau_2 = t_3 - t_2 \end{array} \right\} t_3 - t_1 = \tau_1 + \tau_2.$$

L'invariance sous les translations temporelles réduit à deux le nombre de variables : τ_1 et τ_2 .

Ainsi :

$$P(x_1|x_3, \tau_1 + \tau_2) = \int dx_2 P(x_1|x_2, \tau_1)P(x_2|x_3, \tau_2),$$

i. e. :

$$(x_1|T_{\tau_1+\tau_2}|x_3) = \int dx_2 (x_1|T_{\tau_1}|x_2)(x_2|T_{\tau_2}|x_3),$$

soit :

$$\boxed{T_{\tau_1+\tau_2} = T_{\tau_1} \cdot T_{\tau_2}}$$

Au groupe additif des temps correspond le groupe multiplicatif des matrices T . On dit qu'il y a une loi de semi-groupe.

La relation sur W peut s'écrire :

$$W(x_2, \tau) = \int dx_1 W(x_1, 0)P(x_1, 0|x_2, \tau),$$

d'où :

$$W_\tau = W_0 T_\tau.$$

La normalisation s'écrit :

$$T_\tau \cdot 1 = 1.$$

Analogies

évolution d'un système Le flot en mécanique analytique jouit de cette propriété.

opérateur d'évolution En mécanique quantique on peut écrire la solution de l'équation de Schrödinger :

$$\psi_t = U_t \psi_0, \quad \text{où : } U_t = e^{-i\frac{H}{\hbar}t},$$

est l'opérateur d'évolution et où $\psi_t(x) = \psi(x, t)$. On a :

$$U_{t_1+t_2} = U_{t_1} U_{t_2}.$$

Cette loi de composition décrit toute évolution jouissant de l'homogénéité due à l'invariance sous les translations temporelles.

On ne peut propager le système que du passé vers le futur (cela apparaît dans le semi-groupe de notre cas précédent à ne considérer que $\tau \geq 0$.) En mécanique quantique on peut revenir en arrière :

$$U_t^{-1} = U_{-t}.$$

On parle alors de loi de groupe (car on peut parler des $\tau < 0$.)

2.3 Processus gaussiens

2.3.1 Définitions et propriétés générales

Un processus stochastique est dit *gaussien* si toutes ses probabilités jointes sont des gaussiennes :

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

pour le cas de moyenne nulle, où A est une matrice réelle $n \times n$ symétrique ($A_{ij} = A_{ji}$), inversible ($\det A \neq 0$), définie positive :

$$\sum_{i,j=1}^n y_i A_{ij} y_j > 0, \quad \forall y = (y_1, \dots, y_n) \neq 0.$$

Considérons l'intégrale :

$$I = \int dx_1 \dots dx_n e^{-\frac{1}{2}(x, Ax)} \quad x \in \mathbb{R}^n.$$

Il existe une matrice O réelle orthogonale ($O^t = O^{-1}$) telle que :

$$O^{-1} A O = A^d,$$

(A^d est diagonale, avec $A_{ii} > 0$.)

Effectuons alors le changement de variable $x = O y$, avec $\det O = 1$. On a :

$$I = \int dy_1 \dots dy_n e^{-\frac{1}{2}(O y, A O y)} = \int dy_1 \dots dy_n e^{-\frac{1}{2} \underbrace{(y, O^{-1} A O y)}_{A^d}} = \sqrt{\frac{(2\pi)^n}{\det A}},$$

où l'on reconnaît le facteur de normalisation de W .

2.3.2 Moments des processus gaussiens

Soit la transformée de Fourier de W :

$$\begin{aligned} G(K_1, \dots, K_n) &= \int dx_1 \dots dx_n e^{i(K_1 x_1 + \dots + K_n x_n)} W(x_1, t_1; \dots; x_n, t_n) \\ &= \exp\left(-\frac{1}{2} \sum_{i,j} K_i (A^{-1})_{ij} K_j\right). \end{aligned}$$

Pour $i \neq j$:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial^2 G}{\partial K_i \partial K_j} \right|_{K_1 = \dots = K_n = 0} &= - \int dx_1 \dots dx_n x_i x_j W(x_1, t_1; \dots; x_n, t_n) \\ &= - \int dx_i dx_j x_i x_j W(x_i, t_i; x_j, t_j) = -c(t_i, t_j) \\ &= - \langle x(t_i) x(t_j) \rangle = -(A^{-1})_{ij}. \end{aligned}$$

Ainsi : $(A^{-1})_{ij} = \langle x(t_i)x(t_j) \rangle = c(t_i, t_j)$ (dans le cas de moyenne nulle.)

Donc si l'on connaît la fonction de corrélation, on connaît le processus.

Remarque 1

On appelle également c la *covariance* du processus.

Si le processus a une moyenne $\langle x(t) \rangle = x_0(t)$:

$$x_i \mapsto x_i - x_{0i}(t), \dots$$

Il suffit de faire un changement de variable pour se ramener au cas précédent.

Pour les moments d'ordre plus élevés (obtenus en prenant $\frac{\partial^l}{\partial K_{i_1} \dots \partial K_{i_l}}$ des deux côtés dans la relation ci-dessus) on trouve :

$$\begin{aligned} \langle x(t_1) \dots x(t_n) \rangle &= 0 \quad \text{si } n \text{ est impair,} \\ \langle x(t_1) \dots x(t_{2n}) \rangle &= \sum_{\text{paires}} \langle x(t_{i_1})x(t_{i_2}) \rangle \dots \langle x(t_{i_{2n-1}})x(t_{i_{2n}}) \rangle, \end{aligned}$$

où la somme \sum_{paires} porte sur toutes les partitions de $1, \dots, 2n$ en n paires.

Exemple 1

$$\begin{aligned} \langle x(t_1)x(t_2)x(t_3)x(t_4) \rangle &= \langle x(t_1)x(t_2) \rangle \langle x(t_3)x(t_4) \rangle \\ &+ \langle x(t_1)x(t_3) \rangle \langle x(t_2)x(t_4) \rangle + \langle x(t_1)x(t_4) \rangle \langle x(t_2)x(t_3) \rangle. \end{aligned}$$

Le nombre de termes dans la somme \sum_{paires} est $\frac{(2n)!}{2^n n!}$.

Un processus gaussien de moyenne nulle est entièrement défini par la donnée de la covariance $c(t_1, t_2)$ et on a :

$$\sum_{i,j=1}^n y_i c(t_i, t_j) y_j > 0 \quad \forall (y_1, \dots, y_n) \neq 0.$$

Un processus gaussien stationnaire est tel que : $c(t_1, t_2) = c(t_1 - t_2)$.

2.3.3 Fonction génératrice d'un processus gaussien

La fonction génératrice d'une fonction f est définie par la fonctionnelle :

$$f(t) \mapsto G[f] = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{i^n}{n!} \int dt_1 \dots \int dt_n f(t_1) \dots f(t_n) c(t_1, \dots, t_n).$$

De manière générale, une fonctionnelle est une application de l'ensemble des fonctions \mathcal{F} vers \mathbb{C} , en particulier :

$$G[f] : \mathcal{F} \rightarrow \mathbb{C}.$$

Dérivée fonctionnelle

La dérivée fonctionnelle dans la direction ψ est définie par :

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{G[f + \epsilon\psi] - G[f]}{\epsilon} = \mathcal{D}_\psi G[f].$$

Exemple 2

La dérivée fonctionnelle du produit :

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_\psi(f(t_1)f(t_2)\dots f(t_n)) &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{[f(t_1) + \epsilon\psi(t_1)]\dots[f(t_n) + \epsilon\psi(t_n)] - f(t_1)\dots f(t_n)}{\epsilon} \\ &= \psi(t_1)f(t_2)\dots f(t_n) + f(t_1)\psi(t_2)\dots f(t_n) + \dots \\ &\quad + f(t_1)\dots f(t_{n-1})\psi(t_n). \end{aligned}$$

Faisons le choix :

$$\psi(s) = \delta_t(s) = \delta(t - s).$$

Alors :

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_{\delta_t}(f(t_1)\dots f(t_n)) &= \delta(t - t_1)f(t_2)\dots f(t_n) + \dots + f(t_1)\dots f(t_{n-1})\delta(t - t_n) \\ &= \frac{\delta}{\delta f(t)}(f(t_1)\dots f(t_n)). \end{aligned}$$

La dernière relation est la notation utilisée. On a ainsi :

$$\frac{\delta f(s)}{\delta f(t)} = \delta(t - s).$$

C'est l'équivalent de la relation bien connue $\frac{\partial x_i}{\partial x_j} = \delta_{ij}$.

Exemple 3

Soit $G[f] = \int_a^b f(s) ds$, on a alors :

$$\frac{\delta}{\delta f(t)} G[f] = \frac{\delta}{\delta f(t)} \int_a^b f(s) ds = \int_a^b \frac{\delta f(s)}{\delta f(t)} ds = \int_a^b \delta(t - s) ds = 1,$$

si $t \in [a, b]$, et 0 sinon.

Exemple 4

$G[f] = \int_a^b f^n(s) ds$, alors :

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta f(t)} G[f] &= \frac{\delta}{\delta f(t)} \int_a^b f^n(s) ds = \int_a^b \frac{\delta f^n(s)}{\delta f(t)} ds \\ &= \int_a^b n f^{n-1}(s) \underbrace{\frac{\delta f(s)}{\delta f(t)}}_{\delta(t-s)} ds = n f^{n-1}(t). \end{aligned}$$

Exemple 5

$$\begin{aligned} \frac{\delta^n}{\delta f(t_1) \dots \delta f(t_n)} G[f] \Big|_{f=0} &= \\ \int ds_1 \dots ds_n \underbrace{\left[\frac{\delta^n}{\delta f(t_1) \dots \delta f(t_n)} (f(s_1) \dots f(s_n)) \right]}_{\delta(s_1-t_1) \dots \delta(s_n-t_n)} & c(s_1, \dots, s_n) \\ &= c(t_1, \dots, t_n). \end{aligned}$$

Calculons donc la fonction génératrice du processus gaussiens :

$$G[f] = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{i^{2n}}{(2n)!} \int dt_1 \dots dt_{2n} f(t_1) \dots f(t_{2n}) \langle x(t_1) \dots x(t_{2n}) \rangle,$$

car les termes impairs sont nuls et où :

$$\langle x(t_1) \dots x(t_{2n}) \rangle = \sum_{\text{paires}} \langle x(t_{i_1}) x(t_{i_2}) \rangle \dots \langle x(t_{i_{2n-1}}) x(t_{i_{2n}}) \rangle.$$

Mais, comme chacun des termes de la somme donne une contribution équivalente, on a :

$$\begin{aligned} G[f] &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n (2n)!}{(2n)! 2^n n!} \left(\int dt_1 dt_2 f(t_1) f(t_2) c(t_1, t_2) \right)^n \\ &= \exp \left[-\frac{1}{2} \int dt_1 \int dt_2 f(t_1) c(t_1, t_2) f(t_2) \right]. \end{aligned}$$

Les cumulants d'un processus gaussien sont donnés par :

$$\begin{aligned} \ln G[f] &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{i^n}{n!} \int dt_1 \dots dt_n f(t_1) \dots f(t_n) K(t_1, \dots, t_n) \\ &= -\frac{1}{2} \int dt_1 dt_2 f(t_1) f(t_2) c(t_1, t_2). \end{aligned}$$

On en conclut qu'à moyenne nulle on a :

$$K(t_1, t_2) = c(t_1, t_2)$$
$$K(t_1, \dots, t_n) = 0, \quad \text{si } n > 2.$$

Ainsi les processus gaussiens ont les caractéristiques suivantes :

- i) Ce sont des processus dont toutes les distributions sont des gaussiennes.
- ii) On a les relations ci-dessus pour les corrélations (tous les moments d'ordre impairs sont nuls et les ordres pairs sont donnés par l'ordre 2.)
- iii) La fonction génératrice est une gaussienne.
- iv) Tous les cumulants sont nuls, excepté le second.

Chapitre 3

Processus Markoviens diffusifs Équation de Fokker-Planck

3.1 Introduction

Dans ce qui suit nous supposons que les processus sont markoviens. On analysera, en particulier, le mouvement brownien. Le k -^e moment de la distribution du mouvement brownien est donné par :

$$\begin{aligned}\langle (x - x_0)^k \rangle &= \int dx (x - x_0)^k \frac{e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}}}{\sqrt{4\pi Dt}} \\ &= (2Dt)^{k/2} \int du u^k \frac{e^{-\frac{u^2}{2}}}{\sqrt{2\pi}},\end{aligned}$$

où :

$$u = \frac{x - x_0}{\sqrt{2Dt}}.$$

Ainsi :

$$\langle (x - x_0)^k \rangle = \begin{cases} 0 & k = 1 \\ 2Dt & k = 2 \\ (2Dt)^{k/2} = o(t) & k > 2. \end{cases}$$

Tous les moments d'ordre plus grand que 2 sont d'un ordre de grandeur beaucoup plus petit que les moments d'ordre 1 et 2 lorsque $t \rightarrow 0$.

Le processus de Markov est défini en donnant la probabilité $P(x_0, 0|x, t)$:

Definition 1

On dit d'un processus markovien qu'il est *diffusif* s'il a les propriétés suivantes pour

$t \rightarrow 0$

$$\begin{aligned}\langle x - x_0 \rangle &= \int dx (x - x_0) P(x_0, 0|x, t) = a(x_0)t + o(t) \\ \langle (x - x_0)^2 \rangle &= \int dx (x - x_0)^2 P(x_0, 0|x, t) = b(x_0)t + o(t) \\ \langle (x - x_0)^k \rangle &= \int dx (x - x_0)^k P(x_0, 0|x, t) = o(t).\end{aligned}$$

Remarque 1

On a utilisé la notation :

$$\begin{aligned}f(t) = o(t) &\Leftrightarrow \lim_{t \rightarrow 0} \frac{f(t)}{t} = 0. \\ f(t) = O(g(t)) &\Leftrightarrow \exists C \text{ tel que } |f(t)| \leq C|g(t)|.\end{aligned}$$

Le mouvement brownien correspond au cas de moyenne nulle $a = 0$. Dans le cas où $a \neq 0$, on dit que l'on a une *dérive*. Le mouvement brownien satisfait ainsi à ces conditions.

3.2 Dérivation de l'équation de Fokker-Planck

Un processus de Markov doit vérifier les équations intégrales de Chapman-Kolmogorov. Cherchons une condition différentielle.

Considérons :

$$P(x_0|x, t + \tau) = \int dy P(x_0|y, t) P(y|x, \tau).$$

On se donne une fonction $\Phi(x) \in C^\infty$ à support dans un intervalle fermé :

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{\infty} dx P(y|x, \tau) \Phi(x) &= \int_{-\infty}^{\infty} P(y|x, \tau) [\Phi(y) + (x - y)\Phi'(y) \\ &\quad + \frac{1}{2}(x - y)^2\Phi''(y) + o((x - y)^2)]\end{aligned}$$

(Lorsque $\tau \rightarrow 0$ on a $P(y|x) \rightarrow \delta(x - y)$, d'où le développement en série de Taylor de Φ .) Ce qui donne :

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx P(y|x, \tau) \Phi(x) = \Phi(y) + [a(y)\Phi'(y) + \frac{1}{2}b(y)\Phi''(y)]\tau + o(\tau).$$

Dans l'équation de Chapman-Kolmogorov, on obtient :

$$\begin{aligned} \int dx P(x_0|x, t + \tau) \Phi(x) &= \int dy P(x_0|y, t) \left[\Phi(y) + [a(y)\Phi'(y) + \frac{1}{2}b(y)\Phi''(y)]\tau + o(\tau) \right] \\ &= \int dx P(x_0|x, t) \left[\Phi(x) + [a(x)\Phi'(x) + \frac{1}{2}b(x)\Phi''(x)]\tau + o(\tau) \right], \end{aligned}$$

où, dans la deuxième égalité, nous avons simplement changé la variable muette d'intégration y par x .

Nous pouvons maintenant écrire :

$$\int dx \Phi(x) \frac{P(x_0|x, t + \tau) - P(x_0|x, t)}{\tau} = \int dx [a(x)\Phi'(x) + \frac{1}{2}b(x)\Phi''(x)]P(x_0|x, t) + o(\tau).$$

On reconnaît dans le membre de droite la dérivée de P lorsque $\tau \rightarrow 0$ et, en intégrant par parties le membre de gauche, on trouve finalement, à la limite $\tau \rightarrow 0$:

$$\begin{aligned} \int \Phi(x) \frac{\partial}{\partial t} P(x_0|x, t) &= \int dx \Phi(x) \left[-\frac{\partial}{\partial x} (a(x)P(x_0|x, t)) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} (b(x)P(x_0|x, t)) \right]. \end{aligned}$$

Ainsi :

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t} P(x_0|x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} (a(x)P(x_0|x, t)) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} (b(x)P(x_0|x, t))}.$$

C'est l'équation de Fokker-Planck, la forme différentielle de l'équation de Chapman-Kolmogorov.

On appelle *solution fondamentale* la solution de cette équation avec la condition initiale :

$$P(x_0|x, t = 0) = \delta(x - x_0),$$

et *solution générale* la solution avec la condition initiale :

$$P(x_0|x, t)|_{t=0} = W(x).$$

Cette équation différentielle est déterminée par les deux quantités a et b qui contiennent toute la physique du processus :

$a(x)$ est la dérive (drift.)

$b(x)$ est la diffusion (on doit avoir $b(x) \geq 0$.)

Remarque 2

L'équation de Fokker-Plank est dite *linéaire* si :

$$\begin{cases} a(x) &= a_0 + a_1 x \\ b(x) &= b_0 = \text{cste.} \end{cases}$$

Remarque 3

L'équation de Fokker-Plank est linéaire en P .

3.3 Mouvement brownien d'Einstein : processus de Wiener

Il est naturel de définir le mouvement brownien par sa densité de probabilité :

$$P(x_0|x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}}.$$

Mais cette donnée n'est pas suffisante pour définir le processus stochastique. On définit le mouvement brownien comme un processus de Markov dont la probabilité de transition est donnée par :

$$P(x_0, t_0|x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D(t-t_0)}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4D(t-t_0)}},$$

et le processus à un temps par :

$$W(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}.$$

Un processus de ce type est appelé : *processus de Wiener*.

C'est un processus gaussien, markovien, faiblement stationnaire (car P ne dépend que de $t - t_0$, mais il y a des fluctuations : $\langle (x - x_0)^2 \rangle$) avec :

$$\begin{cases} a = 0 \\ b = 2D = \frac{2k_B T}{m\gamma}. \end{cases}$$

3.4 Mouvement brownien de Langevin : processus d'Ornstein-Uhlenbeck

En tant que processus pour la vitesse, c'est un processus avec dérive qui est défini par :

$$\begin{cases} a(v) = -\gamma v \\ b(v) = \frac{2\gamma k_B T}{m} \end{cases}$$

L'équation de Fokker-Plank du processus est :

$$\frac{\partial}{\partial t} P(v, t) = \gamma \frac{\partial}{\partial v} (vP(v, t)) + \frac{\gamma k_B T}{m} \frac{\partial^2}{\partial v^2} P(v, t),$$

dont la solution fondamentale est :

$$P(v_0, t_0 | v, t) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{1 - e^{-2\gamma(t-t_0)}} \exp \left(-\frac{m}{2k_B T} \frac{(v - v_0 e^{-\gamma(t-t_0)})^2}{1 - e^{-2\gamma(t-t_0)}} \right)$$

avec :

$$P(v_0, t_0 | v, t_0) = \delta(v - v_0)$$

$$W(v) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-\frac{1}{2} \frac{mv^2}{k_B T}}.$$

C'est un processus gaussien, markovien, stationnaire (car W ne dépend pas de t et P ne dépend que de $t - t_0$ et ses propriétés ne dépendent que de $t - t_0$.)

Intéressons-nous maintenant aux moyennes :

$$\langle v(t) \rangle = \int dv W(v)v = 0,$$

et :

$$\begin{aligned} \langle v(t_1)v(t_2) \rangle &= \int dv_1 dv_2 W(v_1, t_1; v_2, t_2) v_1 v_2 \\ &= \langle (v(t_1) - \langle v(t_1) \rangle)(v(t_2) - \langle v(t_2) \rangle) \rangle \\ &= \int dv_1 \int dv_2 W(v_1) P(v_1, t_1 | v_2, t_2) v_1 v_2 \\ &= \int dv_1 v_2 W(v_1) \underbrace{\int dv_2 v_2 P(v_1, t_1 | v_2, t_2)}_{v_1 e^{-\gamma(t_2-t_1)}} \\ &= e^{-\gamma(t_2-t_1)} \int dv_1 v_1^2 W(v_1) = \frac{k_B T}{m} e^{-\gamma(t_2-t_1)}, \end{aligned}$$

où $t_2 > t_1$.

Ainsi, on peut définir le processus d'Ornstein-Uhlenbeck comme un processus gaussien de moyenne nulle et de corrélation exponentielle. On peut se demander combien de processus markoviens sont gaussiens et stationnaires. Le théorème suivant nous affirme que c'est le seul :

Théorème 3.1 (Théorème de Doob)

Soit un processus gaussien stationnaire, il est markovien si et seulement si sa fonction d'autocorrelation est exponentielle.

La classe des processus de Wiener et d'Ornstein-Uhlenbeck épuise les cas où l'équation de Fokker-Planck est facilement soluble.

L'équation de Fokker-Planck est semblable à l'équation de Schrödinger. Selon la théorie de Langevin, la vitesse d'une particule dans un gaz suit la loi :

$$\frac{d}{dt}v(t) = -\gamma v(t) + \sqrt{\frac{2\gamma k_B T}{m}} f(t),$$

où $\langle f(t) \rangle = 0$ et $\langle f(t_1)f(t_2) \rangle = \delta(t_2 - t_1)$. On a alors :

$$v(t) = \int_0^t ds e^{-\gamma(t-s)} \frac{f(s)}{m} + v_0 e^{-\gamma t}.$$

Supposons que la vitesse initiale est distribuée selon l'équilibre thermique :

$$W(v_0) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-\frac{1}{2} \frac{mv_0^2}{k_B T}},$$

on trouve alors : $\langle v(t) \rangle = 0$, et :

$$\langle v(t_1)v(t_2) \rangle = \frac{k_B T}{m} e^{-\gamma(t_2-t_1)},$$

ce qui correspond au cas d'Ornstein-Uhlenbeck.

Pour définir complètement le processus stochastique, il faut encore donner les $\langle v(t_1) \dots v(t_n) \rangle$, donc les $\langle f(t_1) \dots f(t_n) \rangle$.

On dit que $f(t)$ est un *bruit blanc* si $f(t)$ est un processus gaussien de moyenne nulle : $\langle f(t) \rangle = 0$, et de covariance :

$$\langle f(t_1)f(t_2) \rangle = c\delta(t_1 - t_2).$$

(On dit que c 'est un *bruit blanc* parce que si $c(t)$ est une impulsion, alors sa transformée de Fourier définie par $c(t) = \int d\omega e^{i\omega t} \tilde{c}(\omega)$ nous donne son spectre. Dans le cas où $c(t) = \delta(t)$ on a $\tilde{c}(\omega) = 1$. Par analogie avec les couleurs, un spectre qui contient toutes les couleurs représente le blanc.)

Toute transformation linéaire d'un processus gaussien reste gaussien. Or la transformation entre f et v est linéaire et le processus $v(t)$ est donc gaussien (et stationnaire.)

Pour compléter l'analogie, il suffit de comparer les moyennes. Ainsi, la théorie de Langevin avec le bruit blanc est équivalent au processus d'Ornstein-Uhlenbeck.

Considérons maintenant le processus : $x(t) = x_0 + \int_0^t ds v(s)$.

La relation $x \rightarrow v$ est linéaire, donc $x(t)$ est gaussien, non markovien (car $\langle x(t_1)x(t_2) \rangle$ n'est pas exponentielle) et n'est pas stationnaire. Si le bruit est *coloré*, le processus est encore

gaussien, stationnaire, mais la fonction de corrélation n'est pas exponentielle. Par le théorème de Doob, le processus n'est pas markovien.

De l'équation de Langevin cherchons :

$$\begin{aligned} \langle \Delta v \rangle_{v_0}(t) &= \langle v(t) - v_0 \rangle_{v_0}(t) \\ &= -\gamma \underbrace{\int_0^t ds \langle v(s) \rangle}_{\underset{t \rightarrow 0}{\sim} v_0 t} + \sqrt{\frac{2\gamma k_B T}{m}} \underbrace{\int_0^t \langle f(s) \rangle ds}_{=0} \\ &= -\gamma v_0 t + o(t) \end{aligned}$$

On en déduit : $a(v_0) = -\gamma v_0$.

Calculons maintenant :

$$\langle \Delta v^2(t) \rangle_{v_0}(t) = \langle (v(t) - v_0)^2 \rangle_{v_0},$$

avec :

$$\begin{aligned} (v(t) - v_0)^2 &= \gamma^2 \left(\int_0^t ds v(s) \right)^2 + \frac{2\gamma k_B T}{m} \int_0^t ds_1 \int_0^t ds_2 f(s_1) f(s_2) \\ &\quad - 2\gamma \sqrt{\frac{2\gamma k_B T}{m}} \underbrace{\int_0^t ds_1 \int_0^t ds_2 v(s_1) f(s_2)}_{v_0 \langle f(s_2) \rangle \sim 0} \end{aligned}$$

On prend la moyenne et on prend la limite $t \rightarrow 0$:

$$\langle (v(t) - v_0)^2 \rangle_{v_0} = \gamma^2 v_0^2 t^2 + \frac{2\gamma k_B T}{m} t,$$

d'où :

$$b(v_0) = \frac{2\gamma k_B T}{m}.$$

Exemple 1

Une particule est soumise à une friction et un champ de force $F(x)$ (déterministe) et à des forces aléatoires. Dans le régime de vitesse stationnaire :

$$\frac{d}{dt}v = \frac{1}{m}F(x) - \gamma v = 0$$

d'où :

$$v = \frac{F(x)}{\gamma m} = \frac{d}{dt}x.$$

On écrit alors l'équation de type Langevin (où $f(t)$ est un bruit blanc) :

$$\frac{d}{dt}x = \frac{F(x)}{\gamma m} + 2Df(t)$$

que l'on intègre (t reste très petit) :

$$x(t) - x_0 = \int_0^t ds \frac{F(x(s))}{\gamma m} + 2D \int_0^t ds f(s)$$

d'où :

$$\langle x(t) - x_0 \rangle = \frac{F(x_0)}{\gamma m} + o(t) \Rightarrow a(x) = \frac{F(x)}{\gamma m}$$

et $b(x) = 2D$. Ainsi, l'équation de Fokker-Planck du processus est :

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{F(x)}{\gamma m} P(x, t) \right) + D \frac{\partial^2}{\partial x^2} P(x, t)$$

C'est l'équation de Smoluchovski rencontrée lors de la marche aléatoire asymétrique.)

3.5 Équation de Kramers

Nous allons maintenant nous intéresser à un processus stochastique vectoriel :

$$\mathbf{x}(t) = \begin{pmatrix} x_1(t) \\ \vdots \\ x_n(t) \end{pmatrix}.$$

L'équation de Fokker-Planck s'écrit alors :

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\mathbf{x}, t) = -\sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial x_i} (a_i(\mathbf{x}) P(\mathbf{x}, t)) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} (b_{ij} P(\mathbf{x}, t))$$

où :

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} a_1(\mathbf{x}) \\ \vdots \\ a_n(\mathbf{x}) \end{pmatrix} \quad b(\mathbf{x}) = (b_{ij}(\mathbf{x})).$$

Un processus dans l'espace de phase à une dimension comporte déjà deux composantes $x(t)$ et $v(t)$. Les processus où l'on s'intéresse simultanément aux positions et aux vitesses portent le nom d'équations de Kramers.

3.5.1 Cas du Laser

Nous allons nous intéresser à la variable complexe $E(t)$ et à l'intensité $I(t) = |E(t)|^2$. Selon l'équation de *Van de Pohl* :

$$\frac{d}{dt} E(t) = aE(t) - b|E(t)|^2 E(t),$$

où a est le coefficient de pompage et b l'interaction du champs avec les atomes ($a, b > 0$.) C'est l'équation déterministe.

Considérons maintenant $E(t)$ et $E^*(t)$ comme des processus stochastiques qui vérifient l'équation de type Langevin :

$$\frac{d}{dt}E(t) = (a - c)E(t) - b|E(t)|^2E(t) + f(t)$$

où c est l'amortissement et $f(t)$ un bruit blanc à deux dimensions. Nous supposons que :

$$\begin{aligned} \langle f(t) \rangle &= 0 \quad \text{et} \quad \langle f(t_1)f^*(t_2) \rangle = \Gamma\delta(t_1 - t_2) \\ \langle f(t_1)f(t_2) \rangle &= 0. \end{aligned}$$

Il reste à écrire l'équation de Fokker Planck (en exercice.)

Les points stationnaires de l'équation déterministe sont :

$$\frac{d}{dt}E = 0 \Leftrightarrow \begin{cases} E &= 0 \\ |E| &= \sqrt{\frac{a}{b}}. \end{cases}$$

Pour l'équation de Van der Pohl avec amortissement :

$$\frac{d}{dt}I = \frac{d}{dt}|E|^2 = \frac{dE}{dt}E^* + \frac{dE^*}{dt}E = 2(a - c)I - 2bI^2 = -\frac{d}{dI}V(I),$$

avec : $V(I) = -(a - c)I^2 + \frac{2}{3}bI^3$. Le seuil de fonctionnement du laser est $a = c$. En intro-

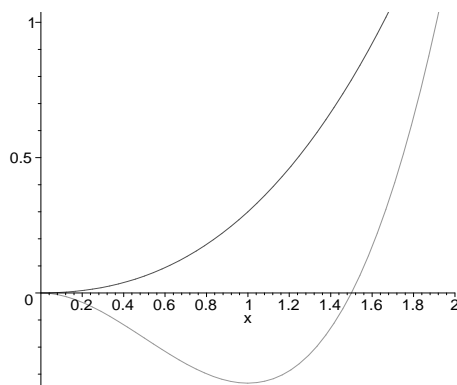


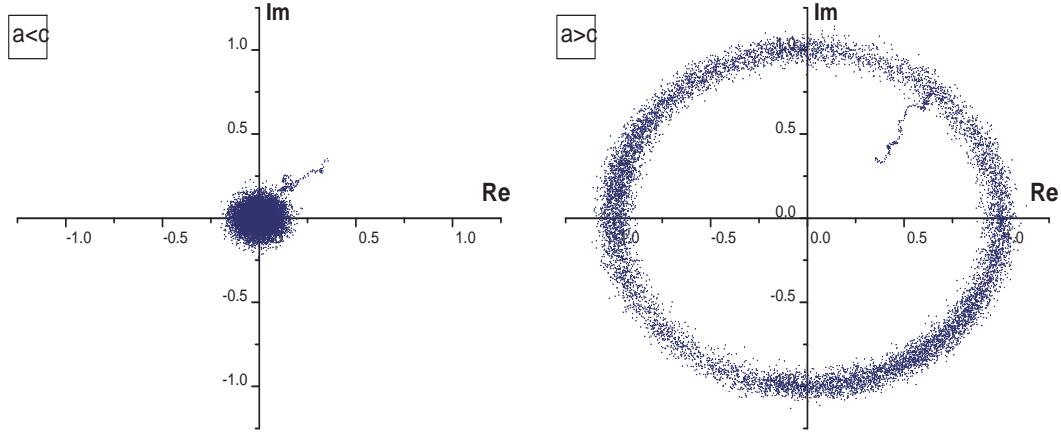
FIGURE 3.1 – Potentiel de l'équation de Van der Pohl, pour $a < c$ et $a > c$.

duisant $f(t)$ et en prenant l'intensité $I(t)$ et la phase $\varphi(t) = \arg(E(t))$, nous verrons de petites fluctuations de I autour de I_0 avec de grandes fluctuations de la phase.

3.6 Intégrales de chemin

Plaçons-nous à nouveau dans le cas du mouvement brownien. La probabilité de trouver une particule en (x, t) sachant qu'elle est passée par (x_i, t_i) est donnée par :

$$W(x_0, t_0; x_1, t_1; \dots; x_n, t_n) = P(x_0, t_0 | x_1, t_1) \dots P(x_{n-1}, t_{n-1} | x_n, t_n) P(x_n, t_n | x, t).$$

FIGURE 3.2 – Évolution du champs selon que $a < c$ ou $a > c$.

Comme c'est un processus de Markov, on veut prendre une fonctionnelle du chemin $F(x(\cdot))$ (dans le cas particulier, $F(x(\cdot))$ ne dépend du chemin que par l'entremise d'un nombre fini de temps : $F(x(t_1), \dots, x(t_n))$.)

$$\langle F(x(t_1), \dots, x(t_n)) \rangle = \int dx_1 \dots dx_n F(x_1, \dots, x_n) W(x_0, t_0; \dots; x, t)$$

Intéressons-nous au mouvement brownien avec absorption. Soit $\Omega(x)$ la probabilité qu'a une particule d'être absorbée au point x par unité de temps.

Quelle est la chance qu'a la particule d'atteindre (x, t) ?

Pour calculer cette probabilité, divisons l'intervalle $[t_0, t]$ en intervalles d'extrémités $t_k = t_0 + k\epsilon$.

La chance qu'a la particule de survivre à la première étape est :

$$1 - \Omega(x_1)\epsilon.$$

La chance totale qu'a la particule de survivre tout le long de la trajectoire :

$$(1 - \Omega(x_1)\epsilon)(1 - \Omega(x_2)\epsilon) \dots (1 - \Omega(x_{n+1})\epsilon)$$

où $x_{n+1} = x$.

La probabilité complète est obtenue en prenant la limite $\epsilon \rightarrow 0$, avec $\epsilon = \frac{t-t_0}{n+1}$, $t = t_{n+1} = t_0 + (n+1)\epsilon$. Soit :

$$\begin{aligned} \lim_{\substack{\epsilon \rightarrow 0 \\ n \rightarrow \infty}} (1 - \Omega(x_1)\epsilon) \dots (1 - \Omega(x_{n+1})\epsilon) &= \lim_{\substack{\epsilon \rightarrow 0 \\ n \rightarrow \infty}} \exp \left(-\epsilon \sum_{j=1}^{n+1} \Omega(x_j) \right) \\ &= \lim_{\substack{\epsilon \rightarrow 0 \\ n \rightarrow \infty}} F_n(x(\cdot)) = \exp \left(-\int_{t_0}^t ds \Omega(x(s)) \right) \\ &= F(x(\cdot)) \end{aligned}$$

On a :

$$\langle F(x(\cdot)) \rangle = \lim_{n \rightarrow \infty} \langle F_n(x(\cdot)) \rangle,$$

où :

$$\langle F \rangle = \int dx_1 \dots dx_n W(x_0, t_0; \dots; x_{n+1}, t_{n+1}) F(x_1, \dots, x_n).$$

et :

$$\begin{aligned} W(x_0, t_0; \dots; \underbrace{x_{n+1}}_{=x}, \underbrace{t_{n+1}}_{=t}) dx_1 \dots dx_n &= P(x_0, t_0 | x_1, t_1) \dots P(x_n, t_n | x, t) dx_1 \dots dx_n \\ &= \left(\frac{1}{\sqrt{4\pi D\epsilon}} \right)^{n+1} \left(\prod_{k=1}^n dx_k \right) e^{-\frac{1}{4D\epsilon} \sum_{k=0}^n (x_{k+1} - x_k)^2} \end{aligned}$$

Ainsi :

$$\langle F \rangle_{x_0, t_0}^{x, t} = \lim_{n \rightarrow \infty} \int \frac{1}{\sqrt{4\pi D\epsilon}} \prod_{k=1}^n \left(\frac{dx_k}{\sqrt{4\pi D\epsilon}} \right) e^{-\frac{1}{4D\epsilon} \sum_{k=0}^n (x_{k+1} - x_k)^2} e^{-\sum_{k=1}^{n+1} \Omega(x_k)\epsilon}$$

Réécrivons W :

$$\begin{aligned} W &= \left(\frac{1}{\sqrt{4\pi D\epsilon}} \right)^{n+1} \prod_{k=1}^n dx(t_k) e^{-\frac{1}{4D}\epsilon \sum_{k=0}^n \left(\frac{x(t_{k+1}) - x(t_k)}{\epsilon} \right)^2} \\ &= d[x(\cdot)] e^{-\frac{1}{4D} \int_{t_0}^t ds \left(\frac{dx(s)}{ds} \right)^2}. \end{aligned}$$

On obtient alors :

$$\langle F(x(\cdot)) \rangle_{x_0, t_0}^{x, t} = \int_{x_0, t_0}^{x, t} d[x(\cdot)] e^{-\frac{1}{4D} \int_{t_0}^t ds \left(\frac{dx(s)}{ds} \right)^2} e^{-\int_{t_0}^t ds \Omega(x(s))} = P_\Omega(x_0, t_0 | x, t),$$

c'est l'intégrale fonctionnelle avec poids de probabilité gaussiens de la fonctionnelle F , où les variables d'intégration x sont elles-mêmes des fonctions. On a en outre le résultat suivant :

Théorème 3.2 (Formule de Feynman-Kac)

$P_\Omega(x_0, t_0 | x, t)$ est la solution fondamentale de l'équation :

$$\frac{\partial}{\partial t} P_\Omega(x_0, t_0 | x, t) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} P_\Omega(x_0, t_0 | x, t) - \Omega(x) P_\Omega(x_0, t_0 | x, t)$$

avec :

$$P_\Omega(x_0, t_0 | x, t)|_{t=t_0} = \delta(x - x_0).$$

Si $\Omega = 0$ l'équation différentielle se réduit à l'équation de la diffusion. Utilisons les notations opératorielles. En utilisant les notions de semi-groupes et les noyaux intégraux, nous avons pour la probabilité de transition :

$$P(x_0, t_0 | x, t) = \left(x | e^{-H_0(t-t_0)} | x_0 \right)$$

(On remarque l'analogie avec la mécanique quantique où si :

$$\frac{\partial}{\partial t} p(x, t) = D \underbrace{\frac{\partial^2}{\partial x^2}}_{-H_0} p(x, t)$$

alors :

$$p(x, t) = \int dx_0 \left\langle x | e^{-H_0(t-t_0)} | x_0 \right\rangle p(x_0, t_0).$$

)

Notons : $(\Omega p)(x, t) = \Omega(x)p(x, t)$. En reprenant l'expression dans la limite de $\langle F \rangle_{x_0, t_0}^{x, t}$:

$$\begin{aligned} & \int dx_1 \dots \int dx_n (x_0 | e^{-H_0 \epsilon} | x_1) e^{-\Omega(x_1) \epsilon} (x_1 | e^{-H_0 \epsilon} | x_2) e^{-\Omega(x_2) \epsilon} \dots (x_n | e^{-H_0 \epsilon} | x_{n+1}) e^{-\Omega(x_{n+1}) \epsilon} \\ &= \int dx_1 \dots dx_n (x_0 | e^{-H_0 \epsilon} e^{-\Omega \epsilon} | x_1) (x_1 | e^{-H_0 \epsilon} e^{-\Omega \epsilon} | x_2) \dots (x_n | e^{-H_0 \epsilon} e^{-\Omega \epsilon} | x) \\ &= \left(x_0 \left| \left(e^{-H_0 \epsilon} e^{-\Omega \epsilon} \right)^{n+1} \right| x \right) \\ &= \left(x_0 \left| \left(e^{-H_0 \frac{t-t_0}{n+1}} e^{-\Omega \frac{t-t_0}{n+1}} \right)^{n+1} \right| x \right). \end{aligned}$$

Si l'on a deux opérateurs A et B , par la formule de Trotter on a :

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \left(e^{\frac{A}{N}} e^{\frac{B}{N}} \right)^N = e^{A+B}.$$

Ainsi :

$$\begin{aligned} \langle F(x(\cdot)) \rangle_{x_0, t_0}^{x, t} &= \lim_{n \rightarrow \infty} \left(x_0 \left| \left(e^{-H_0 \frac{t-t_0}{n+1}} e^{-\Omega \frac{t-t_0}{n+1}} \right)^{n+1} \right| x \right) \\ &= \left(x_0 \left| e^{-(H_0 + \Omega)(t-t_0)} \right| x \right) = P_\Omega(x_0, t_0 | x, t). \end{aligned}$$

On voit alors que l'on a bien :

$$\frac{\partial}{\partial t} e^{-(H_0 + \Omega)(t-t_0)} = -(H_0 + \Omega) e^{-(H_0 + \Omega)(t-t_0)}$$

qui est l'équation de la formule de Fokker-Planck. En outre, si $t = t_0$, l'exponentielle vaut 1 et $(x_0 | 1 | x) = \delta(x - x_0)$.

L'équation de Fokker-Planck conserve la probabilité. Malgré ses analogies, les "petites différences" font que l'équation de Feynmann-Kac ne conserve pas la probabilité, à cause du terme en Ω . On sort donc des processus de Markov, par l'introduction d'un agent extérieur joué par Ω .

Prenons le cas de l'absorption homogène $\Omega(x) = \Omega_0$. On trouve alors :

$$P_{\Omega_0}(x_0, t_0|x, t) = e^{-\Omega_0(t-t_0)} P(x_0, t_0|x, t),$$

où P est la probabilité de transition d'Einstein. Structurellement, l'équation de Fokker-Planck est très semblable à l'équation de Schrödinger, mais il y a quelques différences essentielles :

1. il n'y a pas de nombre imaginaire, donc dans $e^{-(H_0+\Omega)}$, l'opérateur n'est pas unitaire, contrairement à $e^{-i(H_0+\Omega)}$ qui conserve les probabilités en mécanique quantique.
2. l'équation de Fokker-Planck porte sur des probabilités classiques, tandis qu'en mécanique quantique, l'équation de Schrödinger porte sur des amplitudes de probabilité.
3. Si on prend des temps imaginaires, le propagateur de Schrödinger correspond au propagateur du mouvement brownien.

Formule de Trotter

Théorème 3.3 (Formule de Trotter)

Soient A et B deux opérateurs linéaires sur un espace borné (i. e. $\|A\| = \sup_{\|\phi\|=1} \|A\phi\| < \infty$.) Alors :

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left(e^{\frac{A}{n}} e^{\frac{B}{n}} \right)^n = e^{A+B},$$

où : $e^A = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{A^n}{n!}$.

Preuve.

Nous avons $\|AB\| \leq \|A\| \|B\|$, et de plus :

$$\|e^A\| = \left\| \sum_{n=0}^{\infty} \frac{A^n}{n!} \right\| \leq \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \|A^n\| \leq \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \|A\|^n = e^{\|A\|}$$

Soit $C = \exp\left(\frac{A+B}{n}\right)$ et $D = \exp\left(\frac{A}{n}\right) \exp\left(\frac{B}{n}\right)$.

On a :

$$\|C\| \leq \exp\left(\frac{1}{n} \|A+B\|\right) \leq \exp\left[\frac{1}{n} (\|A\| + \|B\|)\right]$$

et :

$$\|D\| \leq \left\| \exp\frac{A}{n} \right\| \cdot \left\| \exp\frac{B}{n} \right\| \leq \exp\left[\frac{1}{n} (\|A\| + \|B\|)\right]$$

Or :

$$C = I + \frac{1}{n}(A+B) + O\left(\frac{1}{n^2}\right)$$

et :

$$\begin{aligned} D &= \left(I + \frac{1}{n}A + O\left(\frac{1}{n^2}\right) \right) \left(I + \frac{1}{n}B + O\left(\frac{1}{n^2}\right) \right) \\ &= I + \frac{1}{n}(A+B) + O\left(\frac{1}{n^2}\right). \end{aligned}$$

Ainsi $\|C - D\| = O\left(\frac{1}{n^2}\right)$.

On trouve :

$$C^n - D^n = \sum_{k=1}^n C^{k-1} (C - D) D^{n-k}$$

d'où :

$$\begin{aligned}
\|C^n - D^n\| &\leq \sum_{k=1}^n \|C^{k-1}(C-D)D^{n-k}\| \leq \sum_{k=1}^n \|C\|^{k-1} \|C-D\| \|D\|^{n-k} \\
&\leq \sum_{k=1}^n \exp\left(\frac{k-1}{n}(\|A\| + \|B\|)\right) \exp\left(\frac{n-k}{n}(\|A\| + \|B\|)\right) \|C-D\| \\
&\leq n \exp\left(\frac{n-1}{n}(\|A\| + \|B\|)\right) \underbrace{\|C-D\|}_{\leq \frac{cste}{n^2}} = \underbrace{O\left(\frac{1}{n}\right)}_{\xrightarrow[n \rightarrow \infty]{0}}
\end{aligned}$$

□

Chapitre 4

L'équation maîtresse

4.1 Dérivation de l'équation maîtresse

On a vu que pour un processus diffusif, on a la caractéristique :

$$\langle (x(t) - x_0)^2 \rangle \propto t$$

et que les variables prennent des valeurs continues.

Mais il existe aussi des processus qui prennent des valeurs discrètes (comme dans tous les problèmes de dénombrement, etc.) Dans ces cas, l'équation de Fokker-Planck n'est pas très bien adaptée. Il convient donc de chercher une autre manière de décrire ces processus. Remarquons que l'on peut étendre le cas discret au cas continu.

On s'intéressera, dans ce chapitre, à des états discrets d'un processus stochastique n markovien, faiblement stationnaire. Nous nous proposerons de déterminer les probabilités de transition $n_1 \rightarrow n_2$:

$$P(n_1|n_2, t)$$

avec $P(n_1|n_2, 0) = \delta_{n_1, n_2}$.

Rappelons que l'on a, dans le cas faiblement stationnaire, l'égalité de Chapman-Kolmogorov :

$$P(n_1|n_3, t_1 + t_2) = \sum_{n_2} P(n_1|n_2, t_1)P(n_2|n_3, t_2)$$

Nous allons procéder comme auparavant. On s'occupe du comportement au petits temps de cette égalité. Définissons la probabilité de transition de n_1 à n_2 par unité de temps :

$$w(n_1|n_2) = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{P(n_1|n_2, t)}{t}, \quad n_1 \neq n_2.$$

Nous supposons cette grandeur bien définie et jouant le rôle de donnée. Cette quantité étant connue, nous allons chercher l'équation régissant l'évolution des P .

Soit la probabilité de quitter l'état n_1 durant l'intervalle de temps dt :

$$a(n_1)dt = \sum_{\substack{n_2 \\ n_1 \neq n_2}} w(n_1|n_2)dt.$$

La probabilité de rester dans l'état n_1 est alors :

$$1 - a(n_1)dt.$$

Ainsi :

$$P(n_1|n_2, dt) = (1 - a(n_1)dt)\delta_{n_1, n_2} + (1 - \delta_{n_1, n_2})w(n_1|n_2)dt + o(dt^2)$$

L'équation de Chapman-Kolmogorov devient :

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

d'où :

$$\frac{d}{dt}P(n_1|n_3, t) = - \sum_{n_2 \neq n_3} P(n_1|n_2, t)w(n_3|n_2) + \sum_{n_2 \neq n_3} P(n_1|n_2, t)w(n_2|n_3)$$

soit :

$$\frac{d}{dt}P(n_1|n_3, t) = \sum_{\substack{n_2 \\ n_2 \neq n_3}} (P(n_1|n_2, t)w(n_2|n_3) - P(n_1|n_3, t)w(n_3|n_2))$$

On peut finalement écrire l'équation d'évolution de P :

$$\frac{\partial}{\partial t}P_n(t) = \sum_m (P_m(t)w(m|n) - P_n(t)w(n|m))$$

avec la condition initiale :

$$P_n(0) = P_n^0 \quad \text{et} : \sum_n P_n(t) = 1.$$

C'est l'équation maîtresse (sous sa forme canonique.)

Remarque 1

1. Cette équation représente, en fait, une équation de bilan. Si l'on a deux boîtes contenant n et m particules, le second terme de la somme est le terme de perte et représente tout ce qui sort de l'état n :

$$\sum_m P_n(t)w(n|m) \quad \text{est le terme de perte}$$

de même, le premier terme de la somme est le terme de gain et représente tout

ce qui entre dans l'état n :

$$\sum_m P_m(t)w(m|n) \quad \text{est le terme de gain}$$

la somme de ces termes est le *bilan*.

2. Un des aspects intéressants est la recherche, s'il y en a, des états stationnaires P_n^S tels que :

$$\sum_m (P_m^S w(m|n) - P_n^S w(n|m)) = 0.$$

Il peut, bien sûr, ne pas y en avoir.

4.2 Applications

4.2.1 Équation à un pas (birth and death)

On considère une collection d'états et on suppose que seuls les états adjacents ont une probabilité de transition non nulle.

$$w(n|m) = 0 \quad \text{si } m \neq \begin{cases} n+1 \\ n-1 \end{cases}$$

Soit :

$$g_n = w(n|n+1) \quad \text{et} \quad r_n = w(n|n-1)$$

Dans ce cas, l'équation maîtresse devient :

$$\frac{d}{dt} P_n(t) = g_{n-1} P_{n-1}(t) + r_{n+1} P_{n+1}(t) - P_n(t)(r_n + g_n)$$

4.2.2 Marche aléatoire en temps continu

On prend l'équation précédente où n est la position de la particule sur un réseau unidimensionnel. On pose $g_n = \alpha$ la probabilité d'aller à droite, et $r_n = \beta$ celle d'aller à gauche. L'équation du mouvement est :

$$\frac{\partial}{\partial t} P_n(t) = \alpha P_{n-1}(t) + \beta P_{n+1}(t) - (\alpha + \beta) P_n(t).$$

Pour résoudre cette équation, on utilise la fonction génératrice. On obtient les deux cas extrêmes :

1. $\alpha = \beta$ le cas symétrique.
2. $\beta = 0$ le cas totalement asymétrique.

schéma de émission, absorption, population

4.2.3 Émission et absorption de photons

Le processus est n le nombre de photons au temps t . Le système est constitué d'atomes et de photons. Les états sont $n \in \mathbb{N}$. La physique des processus nous donne :

$$g_n = \lambda(n+1) \quad \text{et} \quad r_n = \mu n$$

où, avec N_{E_1} le nombre d'atome dans l'état E_1 :

$$\lambda = \gamma N_{E_1} \quad \text{et} \quad \mu = \gamma N_{E_2}$$

d'où l'équation maîtresse :

$$\frac{\partial}{\partial t} P_n(t) = \lambda n P_{n-1}(t) + \mu(n+1) P_{n+1}(t) - (\mu n + \lambda(n+1)) P_n(t).$$

Cherchons un éventuel état stationnaire $P_n^S(t)$ avec : $\frac{\partial}{\partial t} P_n^S(t) = 0$.

On vérifie que : $P_n^S = C \left(\frac{\lambda}{\mu}\right)^n$

P_n^S doit représenter l'équilibre thermique, avec :

$$\frac{N_{E_1}}{N_{E_2}} = e^{-\beta(E_1-E_2)} = \frac{\lambda}{\mu} = e^{-\beta\hbar\omega}$$

et :

$$P_n^S = C e^{-\beta\hbar\omega n}, \quad \text{avec} \quad \sum_{n=0}^{\infty} P_n^S = C \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} = 1$$

On en déduit finalement :

$$P_n^S = (1 - e^{-\beta\hbar\omega}) e^{-\beta\hbar\omega n}.$$

Le nombre moyen de photons dans l'état stationnaire est donné par :

$$\langle n \rangle^S = \sum_{n=0}^{\infty} n P_n^S = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1},$$

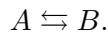
la loi de Planck.

On obtient la loi de Planck si et seulement si on prend en compte le processus d'émission spontané (le $+1$ dans $g_n = \lambda(n+1)$) dans les probabilités de transitions et pour autant que l'on admette que la loi de Boltzmann est correcte.

Le problème hors équilibre est le suivant : si l'on prend une condition initiale différente de P_n^S , est-ce que l'on a : $P_n(t) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} P_n^S$?

4.2.4 Réaction chimique

Soit la réaction :



On prend n le nombre de molécules de type B , et avec :

$$\begin{aligned} g_n &= \gamma N_A && \text{(gain, production de } B) \\ r_n &= \gamma' n && \text{(perte de molécule } B, \text{ réaction inverse)} \end{aligned}$$

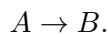
l'équation maîtresse devient :

$$\frac{\partial}{\partial t} P_n(t) = \gamma N_A P_{n-1}(t) + \gamma'(n+1) P_{n+1}(t) - (\gamma N_A + \gamma' n) P_n(t).$$

Il existe une solution stationnaire : $P_n^S = \frac{c^n}{n!} e^{-c}$, où $c = \frac{\gamma}{\gamma'} N_A$.

Désintégration

L'équation de la réaction peut s'écrire :



C'est le cas vu précédemment, avec $\gamma' = 0$.

4.3 Équilibre détaillé

Lorsque le système est à l'équilibre on a :

$$\sum_m (P_m^c w(m|n) - P_n^c w(n|m)) = 0.$$

On dit que le système satisfait au principe de l'équilibre détaillé lorsque chaque parenthèse s'annule. Les $w(m|n)$ satisfont, relativement aux P_n^c , la relation :

$$\boxed{P_m^c w(m|n) = P_n^c w(n|m)} \quad \text{pour tout } n, m.$$

L'équilibre détaillé dit que les gains compensent exactement les pertes pour chaque paire.

Soit un système Σ avec différents états d'énergie E_1, E_2, \dots, E_n . n indexe les états d'énergie du système.

Recherchons les taux de transitions w si qui correspondent aux définitions de P_n^e :

$$P_n^e = ce^{-\beta E_n}$$

Soit $F(x) = xF(\frac{1}{x})$ alors les taux de transitions définis par :

$$w(n|m) = F\left(\frac{P_m^e}{P_n^e}\right)$$

satisfont à l'équilibre détaillé.

En effet :

$$w(m|n) = F\left(\frac{P_n^e}{P_m^e}\right) = \frac{P_n^e}{P_m^e} F\left(\frac{P_m^e}{P_n^e}\right) = \frac{P_n^e}{P_m^e} w(n|m).$$

Parmi les choix possibles pour F nous avons :

1. $F(x) = \min(x, 1)$ qui correspond à l'algorithme de Métropolis. Avec $x = \frac{P_m^e}{P_n^e} = e^{-\beta(E_m - E_n)}$ nous avons alors :

$$w(m|n) = \begin{cases} 1 & E_m \leq E_n \\ e^{-\beta(E_m - E_n)} & E_m > E_n \end{cases}$$

2. $F(x) = \frac{x}{1+x}$

4.4 Algorithme de Métropolis

Procédure :

1. On se donne un état n . On génère un nouvel état m .
2. On calcule $\Delta E = E_m - E_n$.
3. si $\Delta E \leq 0$ on retient l'état m .
si $\Delta E > 0$ on génère un nombre aléatoire x et on retient l'état m si $x < e^{-\beta\Delta E}$, c'est-à-dire avec une probabilité $e^{-\beta\Delta E}$.

4.5 Démonstration de l'équilibre détaillé

Considérons un système mécanique, de N particules classiques, d'hamiltonien $H(q, p)$. Posons $\omega = \{q_k, p_k\}_{k=1}^N$, et $\omega(t) = \{q_k(t), p_k(t)\}_{k=1}^N$ avec :

$$\dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k} \quad \dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k}.$$

Soit ω_0 la condition initiale : $\omega_0 = \{q_k^0, p_k^0\}_{k=1}^N$.

On considère l'application : $\omega(t) = \Phi_t \omega_0$.

On suppose que le système possède une distribution invariante sous la dynamique, i. e. une distribution d'équilibre invariante au cours du temps :

$$P_e(\Phi_t(\omega)) = P_e(\omega)$$

(par exemple : $P_e(\omega) = \frac{e^{-\beta H(\omega)}}{Z}$.)

Soit $Y(\omega)$ une observable, fonction sur l'espace de phase. Posons :

$$Y_\omega(t) = Y(\Phi_t(\omega)).$$

La probabilité jointe d'observer la valeur y_1 pour $Y_\omega(t_1), \dots$, est :

$$W(y_1, t_1; \dots; y_n, t_n) = \int \delta(y_1 - Y_\omega(t_1)) \dots \delta(y_n - Y_\omega(t_n)) P_e(\omega) d\omega.$$

On va supposer que la dynamique microscopique possède un état stationnaire $P_e(\omega)$. Par exemple :

$$P_e(\omega) = \frac{1}{Z} e^{-\beta H(\omega)}.$$

La distribution de $Y(t)$ à l'équilibre :

$$P^e(y) = \int d\omega P_e(\omega) \delta(y - Y(\Phi_t(\omega)))$$

est indépendante du temps.

A démontrer : Les probabilités de transition :

$$P(y_1, 0 | y_2, t) = \frac{W(y_1, 0; y_2, t)}{P^e(y_1)}$$

La probabilité de transition par unité de temps :

$$\left. \frac{\partial}{\partial t} P(y_1, 0 | y_2, t) \right|_{t=0} = w(y_1 | y_2)$$

alors :

$$P^e(y_1) w(y_1 | y_2) = P^e(y_2) w(y_2 | y_1).$$

hypothèses :

- i) La dynamique microscopique est invariante sous le renversement du temps.
- ii) $Y(\omega)$ est une fonction paire des quantités de mouvement.
- iii) $P^e(\omega)$ est une fonction paire des quantités de mouvement.

$$Y(\omega) = Y(\bar{\omega}) \quad P_e(\omega) = P_e(\bar{\omega}).$$

4.5.1 Renversement du temps

Soit :

$$\begin{aligned}\bar{t} &= -t \\ \bar{q} &= q \\ \bar{p} &= -p \\ \bar{\omega} &= \{\bar{q}_i, \bar{p}_i\}_{i=1}^N = \{q_i, -p_i\}_{i=1}^N.\end{aligned}$$

Soit les trajectoires :

$$\begin{aligned}\{\bar{q}(t), -\bar{p}(t)\} &= \bar{\Phi}_t(\omega_1) \quad \text{de condition initiale } \omega_1 \\ \{q(\bar{t}), p(\bar{t})\} &= \Phi_{\bar{t}}(\omega_2) \quad \text{de condition initiale } \omega_2.\end{aligned}$$

On a alors :

FIGURE 4.1 – Inversion du temps et flot.

$$\bar{\Phi}_{t=0}(\omega_1) = \Phi_{\bar{t}=0}(\omega_2) \Rightarrow \bar{\omega}_1 = \omega_2$$

même condition initiale. Donc :

$$\Phi_{\bar{t}}(\bar{\omega}) = \bar{\Phi}_t(\omega).$$

Et

$$\Phi_{\bar{t}}^{-1}(\underbrace{\bar{\Phi}_t(\omega)}_{(q(t), \bar{p}(t))}) = \bar{\omega} = (q, -p)$$

On en conclut que :

$$Y_{\omega}(t) = Y(\Phi_t(\omega)) = Y(\bar{\Phi}_t(\omega)) = Y(\Phi_{\bar{t}}(\bar{\omega})) = Y_{\bar{\omega}}(-t).$$

Regardons :

$$\begin{aligned}W(y_1, 0; y_2, t) &= \int d\bar{\omega} P_e(\bar{\omega}) \delta(y_1 - Y_{\bar{\omega}}(0)) \delta(y_2 - Y_{\bar{\omega}}(t)) \\ &= \int d\omega P_e(\omega) \delta(y_1 - Y_{\omega}(0)) \delta(y_2 - Y_{\omega}(-t)) \\ &= W(y_1, 0; y_2, -t) = W(y_2, -t; y_1, 0) \\ &= W(y_2, 0; y_1, t).\end{aligned}$$

La deuxième ligne résulte du fait que $d\bar{\omega} = d\omega$ (car le jacobien de la transformation vaut 1), de la propriété iii) et du fait que $Y_{\bar{\omega}}(t) = Y_{\omega}(-t)$. La quatrième égalité vient de la symétrie de W et la dernière du fait que le processus est stationnaire. Ainsi :

$$\begin{aligned} P(y_1, 0; y_2, t) &= \frac{W(y_1, 0; y_2, t)}{P^e(y_1)} = \frac{W(y_2, 0; y_1, t)}{P^e(y_1)} \\ &= \frac{P^e(y_2)}{P^e(y_1)} \frac{W(y_2, 0; y_1, t)}{P^e(y_2)}. \end{aligned}$$

en dérivant par rapport à t en $t = 0$ on trouve :

$$w(y_1|y_2) = \frac{P^e(y_2)}{P^e(y_1)} w(y_2|y_1).$$

Remarque 2

On peut ne pas avoir invariance sous l'inversion du temps avec des champs magnétique, car alors :

$$\frac{p^2}{2m} \rightarrow \frac{(p - eA)^2}{2m}.$$

4.5.2 Approche de l'équilibre

Partons de l'équation maîtresse :

$$\frac{\partial}{\partial t} P_n(t) = \sum_{m=1}^N (P_m(t)w(m|n) - P_n(t)w(n|m)),$$

avec l'équilibre détaillé :

$$P_n^e w(m|n) = P_m^e w(n|m).$$

On suppose : $P_m^e \neq 0, \quad \forall m$.

Soit un espace vectoriel à N dimensions, avec : $P(t) = \begin{pmatrix} P_1(t) \\ \vdots \\ P_N(t) \end{pmatrix}$.

Introduisons la matrice M définie par :

$$M_{mn} = w(m|n) - \delta_{mn} \sum_{k=1}^N w(n|k).$$

On a alors :

$$\frac{\partial}{\partial t} P(t) = MP(t).$$

où :

$$(MP(t))_n = \sum_m M_{nm} P_m(t).$$

M satisfait les propriétés suivantes :

1. $M_{nm} \geq 0$ pour $n \neq m$
2. $\sum_n M_{nm} = 0$.

La solution formelle est $P(t) = e^{Mt}P(0)$, avec $e^{Mt} = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(Mt)^j}{j!}$.

Il faudrait diagonaliser M , mais en général M n'est pas symétrique ($M_{nm} \neq M_{mn}$). Posons alors :

$$(\sqrt{P^e})_{nm} = \delta_{nm} \sqrt{P_n^e}$$

et :

$$\left(\frac{1}{\sqrt{P^e}} \right)_{nm} = \delta_{nm} \frac{1}{\sqrt{P_n^e}}.$$

Soit :

$$\tilde{M} = \frac{1}{\sqrt{P^e}} M \sqrt{P^e}.$$

Remarque 3

La matrice \tilde{M} est symétrique : $\tilde{M}_{nm} = \tilde{M}_{mn}$.

$$\tilde{M}_{nm} = \frac{1}{\sqrt{P_n^e}} M_{nm} \sqrt{P_m^e} = \frac{1}{\sqrt{P_n^e}} w(m|n) \sqrt{P_m^e} - \delta_{nm} \sum_k w(n|k)$$

$$\tilde{M}_{mn} = \frac{1}{\sqrt{P_m^e}} M_{mn} \sqrt{P_n^e} = \frac{1}{\sqrt{P_m^e}} w(n|m) \sqrt{P_n^e} - \delta_{mn} \sum_k w(m|k)$$

Par la relation de l'équilibre détaillé $P_m^e w(m|n) = P_n^e w(n|m)$ on voit que : $\tilde{M}_{nm} = \tilde{M}_{mn}$.

Maintenant, \tilde{M} peut être diagonalisée avec pour valeurs propres λ_k et pour vecteurs propres ϕ_k $k = 1, \dots, N$:

$$\tilde{M}\phi_k = \lambda_k\phi_k.$$

On a alors :

$$\frac{1}{\sqrt{P^e}} P(t) = \frac{1}{\sqrt{P^e}} e^{Mt} \sqrt{P^e} \left(\frac{1}{\sqrt{P^e}} P(0) \right),$$

car :

$$\frac{1}{\sqrt{P^e}} e^{Mt} \sqrt{P^e} = \sum_j \frac{1}{j!} \left(\frac{1}{\sqrt{P^e}} M^j \sqrt{P^e} t^j \right) = \sum_j \frac{1}{j!} (\tilde{M}t)^j = e^{\tilde{M}t}$$

Ainsi :

$$P(t) = \sqrt{P^e} e^{\tilde{M}t} \frac{1}{\sqrt{P^e}} P(0)$$

et :

$$P(t) = \sum_{k=1}^N e^{\lambda_k t} (\phi_k, \frac{1}{\sqrt{P^e}} P(0)) \sqrt{P^e} \phi_k.$$

Parmi les valeurs propres, il y en a au moins une nulle et les autres sont toutes négatives. Un vecteur propre est connu. Il s'agit de P^e :

$$MP^e = 0,$$

car $\frac{\partial}{\partial t} P^e = 0$. De plus, on a :

$$\underbrace{\frac{1}{\sqrt{P^e}} M \sqrt{P^e}}_{\tilde{M}} \sqrt{P^e} = \frac{1}{\sqrt{P^e}} MP^e = 0.$$

Et on a (pour $\lambda_1 = 0$) :

$$\tilde{M}\phi_1 = 0,$$

et :

$$P(t) = (\phi_1, \frac{1}{\sqrt{P^e}} P(0)) \sqrt{P^e} \phi_1 + \sum_{k=2}^N e^{\lambda_k t} (\phi_k, \frac{1}{\sqrt{P^e}} P(0)) \phi_k.$$

Or :

$$(\phi_1, \frac{1}{\sqrt{P^e}} P(0)) = \sum_{k=1}^N \sqrt{P_n^e} \frac{1}{\sqrt{P_n^e}} P_n(0) = \sum_{n=1}^N P_n(0) = 1.$$

Donc :

$$P(t) = P^e + \sum_{k=2}^N e^{\lambda_k t} c_k \phi_k.$$

Si $w(n|m) \neq 0, \forall n \neq m$ et $\lambda_k < 0$ pour $k = 2, \dots, N$, alors :

$$(\phi, \tilde{M}\phi) = \sum_{n,m} \left[\phi_n \frac{1}{\sqrt{P_n^e}} w(m|n) \sqrt{P_m^e} \phi_m - \phi_n \phi_n w(n|m) \right]$$

Le dernier $w(n|m)$ provient du terme $\sum_k w(n|k)$ lorsque $k = m$.

En posant :

$$x_n = \frac{\phi_n}{\sqrt{P_n^e}},$$

on obtient :

$$\begin{aligned} (\phi, \tilde{M}\phi) &= \sum_{n,m} x_n w(m|n) P_m^e x_m - P_n^e x_n^2 w(n|m) \\ &= \sum_{n,m} x_n (w(m|n) P_m^e x_m - P_n^e x_n w(n|m)) \\ &= \sum_{n,m} w(m|n) P_m^e (x_n x_m - \frac{1}{2} x_n^2 - \frac{1}{2} x_m^2) \\ &= \sum_{n,m} w(m|n) P_m^e (-\frac{1}{2}) (x_n - x_m)^2, \end{aligned}$$

où l'on a utilisé :

$$\begin{aligned} \sum_{nm} P_n^e x_n^2 w(n|m) &= \frac{1}{2} \sum_{nm} P_n^e w(n|m) x_n^2 + \frac{1}{2} \sum_{nm} P_n^e x_n^2 w(n|m) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{nm} P_m^e w(m|n) x_n^2 + \frac{1}{2} \sum_{nm} P_m^e x_m^2 w(m|n). \end{aligned}$$

Ainsi :

$$(\phi, \tilde{M}\phi) = 0 \Leftrightarrow x_n = x_m, \forall n, m$$

et :

$$\tilde{M}_{nm} \neq 0$$

i. e. :

$$M_{nm} \neq 0 \quad \text{et} \quad P_n^e \neq 0.$$

Alors :

$$\phi = c\sqrt{P^e}.$$

Donc \tilde{M} est définie négative.

4.6 Le théorème H

On se place dans le cas de dimension finie où le processus est régi par l'équation maîtresse :

$$\frac{\partial}{\partial t} P_n(t) = \sum_{m=1}^N [P_m(t) w(m|n) - P_n(t) w(n|m)],$$

avec la condition d'équilibre $P_n^e \neq 0$ pour $n = 1, \dots, N$.

Soit $f(x)$ une fonction convexe pour $x \geq 0$ et bornée inférieurement :

$$f(x) > a, \quad \frac{d^2}{dx^2} f(x) \geq 0, \quad \forall x.$$

On définit :

$$H(t) = \sum_{n=1}^N P_n^e f\left(\frac{P_n(t)}{P_n^e}\right),$$

alors $H(t)$ est monotone décroissante dans le temps.

Preuve. Calculons :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} H(t) &= \sum_{n=1}^N f'\left(\frac{P_n(t)}{P_n^e}\right) [P_m(t) w(m|n) - P_n(t) w(n|m)] \\ &= \sum_{n,m=1}^N f'(X_n(t)) [P_m^e X_m(t) w(m|n) - P_n^e X_n(t) w(n|m)] \end{aligned}$$

où :

$$X_n(t) = \frac{P_n(t)}{P_n^e}.$$

En utilisant la relation de l'équilibre détaillé pour P_n^e on obtient :

$$\frac{d}{dt}H(t) = \sum_{n,m=1}^N P_m^e w(m|n)[f'(X_n(t)) X_m(t) - f'(X_m(t)) X_m(t)].$$

Or, pour tout vecteur a :

$$\sum_{m,n} P_m^e w(m|n)(a_n - a_m) = 0.$$

En effet :

$$\begin{aligned} \sum_{m,n} P_m^e w(m|n)(a_n - a_m) &= \sum_{m,n} (P_m^e w(m|n) a_n - P_n^e w(n|m) a_n) \\ &= \sum_n a_n \underbrace{\left(\sum_m (P_m^e w(m|n) - P_n^e w(n|m)) \right)}_{=0}. \end{aligned}$$

Choisissons :

$$a_n = f(X_n) - X_n f'(X_n),$$

on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}H(t) &= \sum_{m,n} P_m^e w(m|n)[X_m f'(X_n) - f'(X_m) X_m] \\ &\quad + \sum_{m,n} P_m^e w(m|n)[f(X_n) - X_n f'(X_n) \\ &\quad \quad - f(X_m) + X_m f'(X_m)] \\ &= - \sum_{m,n} P_m^e w(m|n)[f(X_m) - f(X_n) - (X_m - X_n)f'(X_n)]. \end{aligned}$$

Or l'expression entre crochet est positive, à cause de la convexité de f , donc $H(t)$ est bien décroissante. \square

Si $w(m|n) \neq 0, \forall n \neq m$ et f est strictement convexe, alors :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} P_n(t) = P_n^e,$$

(i.e. l'équilibre est effectivement atteint). Á l'équilibre on a :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt}H(t) = 0,$$

il faut que chacun des crochets de la somme de $\dot{H}(t)$ est nul lorsque $t \rightarrow \infty$, soit :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} [f(X_m) - f(X_n) - (X_m - X_n)f'(X_n)] = 0.$$

En effectuant un développement au second ordre on a :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{(X_m - X_n)^2}{2} f''(X_n) = 0,$$

ce qui implique :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} (X_m - X_n) = 0,$$

soit :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \left(\frac{P_m(t)}{P_m^e} - \frac{P_n(t)}{P_n^e} \right) = 0.$$

Posons : $c(t) = \frac{P_m(t)}{P_m^e}$, la limite s'écrit maintenant :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} (P_n(t) - c(t)P_n^e) = 0.$$

En sommant sur n on trouve :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} (1 - c(t)) = 0.$$

Ainsi :

$$\boxed{\lim_{t \rightarrow \infty} P_m(t) = P_m^e}$$

On peut faire différents choix pour f . Le choix couramment utilisé en physique statistique est $f(x) = x \ln(x)$, soit :

$$H(t) = \sum_n P_n(t) \ln \left(\frac{P_n(t)}{P_n^e} \right).$$

On vérifie aisément que si un système est composé de deux systèmes plus petits ($\Sigma = \Sigma_1 + \Sigma_2$) qui évoluent séparément, alors $H_\Sigma = H_{\Sigma_1} + H_{\Sigma_2}$. C'est donc une grandeur extensive.

L'entropie à l'équilibre thermodynamique est définie par :

$$S^e = -k_B \sum_n P_n^e \ln(P_n^e).$$

C'est une grandeur indépendante du temps. On peut introduire une entropie hors équilibre définie ainsi :

$$\boxed{S(t) = -k_B H(t) + S^e.}$$

Chapitre 5

Théorie de la réponse linéaire

5.1 Réponse d'un système de spins à un champ extérieur

Soit un système de spins dont l'état est décrit par un vecteur dans l'espace $(\mathbb{C}^2)^{\otimes N} = \mathcal{H}$. L'hamiltonien est donné par :

$$H_{\Sigma}^0 = - \sum_{\substack{\text{paires} \\ i < j}} J_{ij} \sigma_i \cdot \sigma_j,$$

où :

$$\sigma_i = \frac{\hbar}{2} \left(\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \right) = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z).$$

L'aimantation est l'observable macroscopique du système et est donnée par :

$$M = \sum_{i=1}^N \sigma_i.$$

Pour tout $t < 0$ on suppose que le système est à l'équilibre thermique :

$$\rho_{\Sigma}^0 = \frac{e^{-\beta H_{\Sigma}^0}}{Z}, \quad \text{où : } Z = \text{tr } e^{-\beta H_{\Sigma}^0}.$$

Au temps $t = 0$ on enclenche un champ magnétique extérieur $B(t)$. Le nouvel hamiltonien est :

$$H_{\Sigma}(t) = H_{\Sigma}^0 + H_I(t), \quad \text{où : } H_I(t) = -\mu B(t) \cdot M.$$

Maintenant $[\rho_{\Sigma}^0, H_{\Sigma}(t)] \neq 0$ et l'état $\rho_{\Sigma}(t)$ dépend du temps :

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho_{\Sigma}(t) = [H_{\Sigma}(t), \rho_{\Sigma}(t)].$$

avec la condition initiale : $\rho_{\Sigma}(t = 0) = \rho_{\Sigma}^0$. On peut obtenir l'aimantation moyenne au cours du temps :

$$\langle M \rangle (t) = \text{tr } \rho_{\Sigma}(t) M.$$

C'est une fonctionnelle de $B(\cdot)$ que l'on peut encore noter $F(B(\cdot), t)$.

L'hypothèse de la réponse linéaire est que l'aimantation moyenne a une dépendance linéaire dans l'excitation (le champ magnétique), lorsque celle-ci est faible, soit :

$$\langle M \rangle_r(t) = \langle M \rangle_{r \text{ éq.}} + \sum_{s=1}^3 \int dt' \chi_{rs}(t, t') B_s(t') + O(B^2).$$

La fonction $\chi_{rs}(t, t')$ est appelée la *fonction de réponse* ou encore la *susceptibilité (généralisée)* du système et ne dépend que de la dynamique du système.

La méthode que l'on suivra sera la suivante. On considère un système Σ dont l'espace des états (microscopiques) est \mathcal{H} et son hamiltonien libre est H^0 . En $t \leq 0$ on suppose que Σ est à l'équilibre thermique :

$$\rho^0 = \frac{e^{-\beta H^0}}{\text{tr } e^{-\beta H^0}}.$$

En $t = 0$ on enclenche un champ extérieur qui donne le nouvel hamiltonien :

$$H(t) = H^0 - B f(t),$$

où $B(t)$ est l'observable d'interaction (l'aimantation dans le cas ci-dessus). L'évolution du système est régie par :

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho(t) = [H(t), \rho(t)], \quad \text{avec : } \rho(0) = \rho^0.$$

Si A est l'observable de réponse (encore l'aimantation ci-dessus), l'observation donne :

$$\langle A \rangle(t) = \text{tr } \rho(t) A$$

qui sera exprimé, en théorie de la réponse linéaire, par :

$$\langle A \rangle(t) = \langle A \rangle_{\text{éq.}}^0 + \int dt' \chi(t, t') f(t').$$

Dans la suite deux principes seront déterminants :

- 1) la causalité,
- 2) l'homogénéité dans le temps.

5.2 Propriétés de la fonction de réponse

5.2.1 causalité

Le principe de causalité s'exprime par :

$$\chi(t, t') = 0 \quad \text{si : } t' > t.$$

Ce qui signifie qu'il n'y a pas d'effet avant l'apparition du champ. Par exemple, si l'interaction est ponctuelle $f(t) = \delta(t - t_0)$, on a :

$$\langle A \rangle(t) = \chi(t, t_0).$$

5.2.2 homogénéité dans le temps

χ est déterminé par l'évolution du système et doit donc répondre à l'homogénéité dans le temps

$$\chi(t + \tau, t' + \tau) = \chi(t, t').$$

Cela implique

$$\chi(t, t') = \chi(t - t').$$

Ainsi

$$\begin{aligned} \langle A \rangle (t) &= \int_0^t dt' \chi(t - t') f(t') \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \chi(t - t') f(t') \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dt' f(t - t') \chi(t'), \end{aligned}$$

où $f(t) = 0$ si $t < 0$.

5.2.3 analyticité

Considérons la transformée de Fourier de χ

$$\tilde{\chi}(\omega) = \int dt \chi(t) e^{i\omega t} = \int_0^{\infty} dt \chi(t) e^{i\omega t}.$$

$\tilde{\chi}(\omega)$ est holomorphe dans le plan complexe $\omega + i\epsilon$ pour $\epsilon > 0$

$$\tilde{\chi}(\omega + i\epsilon) = \int_0^{\infty} dt \chi(t) e^{i(\omega + i\epsilon)t},$$

est convergente pour $\epsilon > 0$. Cela correspond à la causalité en termes d'analyticité. Il n'y a pas de singularités pour $\epsilon > 0$. En outre on a

$$\tilde{\chi}^*(\omega + i\epsilon) = \tilde{\chi}(-(\omega - i\epsilon)).$$

5.2.4 relation avec la dissipation d'énergie

Si il y a dissipation, on s'attend à ce que $\chi(t) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} 0$. Par exemple, si $f(t) = \Theta(t)\Theta(1-t)$ un créneau unité entre 0 et 1, l'écart moyen d'un pendule par rapport à la verticale étant désigné par $\langle A \rangle$, l'angle moyen $\langle A \rangle (t) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} 0$ en cas de dissipations. Or

$$\langle A \rangle (t) = \int_0^1 dt' f(t') \chi(t - t').$$

Ainsi en cas de dissipation il faut que $\chi(t) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} 0$.

Prenons

$$\begin{aligned} f(t) &= \frac{1}{2} e^{\epsilon t} (f_0 e^{-i\omega t} + f_0^* e^{i\omega t}), \quad \epsilon > 0 \\ &= \Re(f_0 e^{-i(\omega+i\epsilon)t}), \end{aligned}$$

où $\Re(z)$ donne la partie réelle de z . On a $f(t) \xrightarrow[t \rightarrow -\infty]{} 0$, ce qui correspond à un enclenchement adiabatique de la force en $t = -\infty$, afin d'éviter un régime transitoire. On a

$$\langle A \rangle(t) = \int_{-\infty}^{\infty} dt' \chi(t') f(t-t') = \Re \left(f_0 \int_{-\infty}^{\infty} dt' \chi(t') e^{i(\omega+i\epsilon)(t-t')} \right).$$

La variation de l'énergie du système Σ

$$\mathcal{E}(t) = \langle H \rangle(t) = \text{tr}(\rho(t)H(t)),$$

est donnée par

$$\frac{d}{dt} \mathcal{E}(t) = \text{tr} \left(\frac{d}{dt} \rho(t) H(t) \right) + \text{tr} \left(\rho(t) \frac{d}{dt} H(t) \right).$$

Or

$$\begin{aligned} \text{tr} \left(\frac{d}{dt} \rho(t) H(t) \right) &= \frac{1}{i\hbar} \text{tr}([H, \rho(t)]H(t)) \\ &= \frac{1}{i\hbar} \text{tr}(H(t)\rho(t)H(t) - \rho(t)H(t)H(t)) \\ &= \frac{1}{i\hbar} (\text{tr}(\rho(t)H(t)H(t)) - \text{tr}(\rho(t)H(t)H(t))) = 0. \end{aligned}$$

de sorte que

$$\frac{d}{dt} \mathcal{E}(t) = \text{tr} \left(\rho(t) \frac{d}{dt} H(t) \right).$$

Dans le cas où l'observable $B = A$, et comme $H(t) = H^0 - f(t)A$, on a

$$\frac{d}{dt} \mathcal{E}(t) = -\frac{d}{dt} f(t) \text{tr}(\rho(t)A) = -\frac{d}{dt} f(t) \langle A \rangle(t),$$

avec

$$\langle A \rangle(t) = \Re \left(f_0 \chi(\omega + i\epsilon) e^{-i(\omega+i\epsilon)t} \right).$$

Dans la limite $\epsilon \rightarrow 0$ on a :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \mathcal{E}(t) &= -\frac{1}{2} (-i\omega f_0 e^{-i\omega t} + i\omega f_0^* e^{i\omega t}) \frac{1}{2} (e^{-i\omega t} f_0 \chi(\omega) + e^{i\omega t} f_0^* \chi^*(\omega)) \\ &= \frac{\omega}{4} |f_0|^2 i (\chi^*(\omega) - \chi(\omega)) + \text{termes}(e^{-2i\omega t}, e^{2i\omega t}). \end{aligned}$$

La valeur moyenne vaut

$$\overline{\frac{d}{dt} \mathcal{E}(t)} = \frac{|f_0|^2}{2} \omega \Im(\chi(\omega)),$$

où $\Im(z)$ représente la partie imaginaire de z . La loi d'Ohm nous montre qu'un système ne peut que s'échauffer par application d'un champ, la dissipation entraîne que

$$\overline{\frac{d}{dt} \mathcal{E}(t)} > 0 \quad \Rightarrow \quad \Im(\chi(\omega)) > 0.$$

5.3 Forme explicite de la fonction de réponse

On a vu que :

$$\langle A \rangle (t) = \text{tr} (\rho(t)A) = \int dt' \chi_{AB}(t, t') f(t').$$

De l'équation de Schrödinger on obtient un opérateur d'évolution $U(t, t_0)$ et la matrice densité est donnée par :

$$\rho(t) = U(t, t_0)\rho_0 U^*(t, t_0),$$

avec :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U(t, t_0) = (H^0 - f(t)B)U(t, t_0).$$

Rappel

Dans la représentation de Heisenberg, l'état ρ_0 est fixe. C'est l'observable qui évolue :

$$\text{tr} \rho_0 U^*(t, t_0) A U(t, t_0).$$

Par cyclicité de la trace, on retrouve la représentation de Schrödinger :

$$\text{tr} U(t, t_0) \rho_0 U^*(t, t_0) A.$$

On va utiliser la théorie des perturbations dépendant du temps, avec

$$H(t) = H_0 + H_I(t); \quad i\hbar \partial_t U(t) = H(t)U(t).$$

Posons

$$U_I(t, t_0) = U_0^*(t)U(t, t_0)U_0(t_0), \quad \text{où : } U_0(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}H_0 t}.$$

L'évolution pour U_I s'écrit

$$\begin{aligned} i\hbar \partial_t U_I(t, t_0) &= -H_0 U_0^*(t)U(t, t_0)U_0(t_0) + U_0^*(t)H(t)U(t, t_0)U_0(t_0) \\ &= U_0^*(t)H_I(t)U(t, t_0) = U_0^*(t)H_I(t)U_0(t)U_0^*(t)U_0(t_0) \\ &= U_0^*(t)H_I(t)U_0(t)U_I(t, t_0), \quad \text{avec : } U_I(t_0, t_0) = 1. \end{aligned}$$

On en déduit la solution

$$U_I(t, t_0) = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' U_0^*(t')H_I(t')U_0(t')U_I(t', t_0).$$

On peut obtenir, en faisant un développement de $U_I(t, t_0)$, une approximation à l'ordre désiré. Jusqu'au terme linéaire

$$U_I(t, t_0) = U_0(t - t_0) + \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' U_0(t - t')H_I(t')U_0(t' - t_0).$$

Dans notre cas

$$\begin{aligned} U(t, t_0) &= U_0(t - t_0) + \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' f(t') U_0(t - t') B U_0(t' - t_0) \\ &= U_0(t - t_0) + \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' f(t') B_0(t' - t) U_0(t - t_0), \end{aligned}$$

en insérant $U_0^*(t - t') U_0(t - t')$ après B dans la première intégrale et en posant : $B_0(t) = U_0^*(t) B U_0(t)$.

On a finalement

$$\begin{aligned} \rho(t) &= \left(1 + \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' f(t') B_0(t' - t) \right) U_0(t - t_0) \rho_0 U_0^*(t - t_0) \\ &\quad \times \left(1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' f(t') B_0(t' - t) \right), \end{aligned}$$

avec ρ_0 fonction du système et constante du mouvement $[U_0, \rho_0] = 0$, soit

$$\rho_0 = U_0(t - t_0) \rho_0 U_0^*(t - t_0).$$

Ainsi :

$$\rho(t) = \rho_0 + \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' f(t') [B_0(t' - t), \rho_0] + O(f^2).$$

L'équation pour χ est

$$\begin{aligned} \langle A \rangle(t) &= \text{tr}(\rho(t) A) = \int dt' \chi(t, t') f(t') \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} f(t - t') \chi(t') dt' = \int_{-\infty}^{\infty} dt' f(t') \chi(t - t') \\ &= \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' f(t') \text{tr}([B_0(t' - t), \rho_0] A). \end{aligned}$$

Ce qui donne

$$\begin{aligned} \chi(t - t') &= \frac{i}{\hbar} \text{tr}([U_0^*(t' - t) B U_0(t' - t), \rho_0] A) \\ &= \frac{i}{\hbar} \text{tr}([B, \rho_0] U_0^*(t - t') A U_0(t - t')). \end{aligned}$$

Supposons que l'on peut diagonaliser l'hamiltonien (par exemple si l'on se trouve dans une boîte de volume fini) et que

$$H|n\rangle = E_n|n\rangle$$

où n est un indice qui caractérise tous les états propres.

En reprenant la formule pour χ , on a

$$\begin{cases} \chi(t) = \frac{i}{\hbar} \text{tr}([B, \rho_0] U_0^*(t) A U_0(t)), & t \geq 0 \\ \chi(t) = 0, & t < 0 \end{cases}$$

soit :

$$\begin{aligned}\chi(t) &= \frac{i}{\hbar} \sum_n \langle n|[B, \rho_0]U_0^*(t)AU_0(t)|n \rangle \\ &= \frac{i}{\hbar} \sum_{n,m} \langle n|[B, \rho_0]|m \rangle \langle m|U_0^*(t)AU_0(t)|n \rangle.\end{aligned}$$

Or on a

$$\begin{aligned}\langle n|[B, \rho_0]|m \rangle &= \langle n|B\rho_0|m \rangle - \langle n|\rho_0B|m \rangle \\ \langle m|U_0^*AU_0|n \rangle &= e^{\frac{i}{\hbar}(E_m - E_n)t} \langle m|A|n \rangle.\end{aligned}$$

On peut encore écrire

$$\langle n|[B, \rho_0]|m \rangle = \langle n|B|m \rangle \frac{1}{Z} (e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_m}).$$

En posant $\omega_{nm} = \frac{E_n - E_m}{\hbar}$ on a

$$\chi(t) = \frac{i}{\hbar} \sum_{nm} \langle n|B|m \rangle \langle m|A|n \rangle \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} (e^{\beta \hbar \omega_{nm}} - 1) e^{-i\omega_{nm}t}.$$

En multipliant par $e^{i(\omega + i\epsilon)t}$ et en intégrant sur t de $-\infty$ à ∞ on obtient la transformée de Fourier

$$\chi_{AB}(\omega + i\epsilon) = -\frac{1}{\hbar} \sum_{nm} \langle n|B|m \rangle \langle m|A|n \rangle \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} (e^{\beta \hbar \omega_{nm}} - 1) \frac{1}{\omega - \omega_{nm} + i\epsilon}.$$

Dans le cas particulier où $A \equiv B$, on obtient

$$\chi_{AA}(\omega + i\epsilon) = -\frac{1}{\hbar} \sum_{nm} |\langle n|A|m \rangle|^2 \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} (e^{\beta \hbar \omega_{nm}} - 1) \frac{1}{\omega - \omega_{nm} + i\epsilon}.$$

La partie imaginaire vaut

$$\Im(\chi_{AA}(\omega + i\epsilon)) = -\frac{1}{\hbar} \sum_{nm} |\langle n|A|m \rangle|^2 \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} (e^{\beta \hbar \omega_{nm}} - 1) \frac{\epsilon}{(\omega - \omega_{nm})^2 + \epsilon^2},$$

où l'on reconnaît dans le dernier facteur une lorentzienne qui tend vers $\pi\delta(\omega - \omega_{nm})$ lorsque $\epsilon \rightarrow 0$. Ainsi, dans la limite $\epsilon \rightarrow 0$

$$\Im(\chi_{AA}(\omega)) = -\frac{\pi}{\hbar} \sum_{nm} |\langle n|A|m \rangle|^2 \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} (e^{\beta \hbar \omega_{nm}} - 1) \delta(\omega - \omega_{nm}). \quad (5.1)$$

De la même manière que dans les processus stochastiques on définit $\langle \chi(t_1)\chi(t_2) \rangle$, la corrélation à deux temps différents, en mécanique quantique on peut définir la corrélation à deux temps d'un opérateur $A(t)$. On a $A(t) = U_0^*(t)AU_0(t)$ et $\rho_0 = \frac{1}{Z}e^{-\beta H}$. On définit alors

$$\begin{aligned}G(t_1, t_2) &= \langle \frac{1}{2}(A(t_1)A(t_2) + A(t_2)A(t_1)) \rangle \\ &= \text{tr} \left(\frac{1}{2}\rho_0(A(t_1)A(t_2) + A(t_2)A(t_1)) \right).\end{aligned}$$

Grâce à l'invariance temporelle (homogénéité dans le temps), on peut se ramener à

$$G(t) = \text{tr} \left(\frac{1}{2} (A_0 A(t) + A(t) A_0) \rho_0 \right),$$

où $A_0 = A(0)$. Dans cette définition on s'occupe d'un système isolé, sans lui faire subir de perturbation. C'est une notion de nature différente de la réponse à une excitation. On peut calculer sa transformée de Fourier et on obtient

$$G(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt G(t) e^{i\omega t} = \pi (e^{\beta\hbar\omega} + 1) \sum_{nm} \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} |\langle n|A|m \rangle|^2 \delta(\omega - \omega_{nm}). \quad (5.2)$$

On peut maintenant énoncer la théorème de *fluctuation-dissipation* en comparant (5.1) et (5.2)

$$\Im(\chi(\omega)) = \frac{1}{\hbar} \tanh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right) G(\omega).$$

Cette relation montre que seules les fluctuations $G(\omega)$ interviennent dans la dissipation $\chi(\omega)$ qui décrit la dynamique du système. $G(\omega)$ est une quantité à l'équilibre, calculée sans les perturbations extérieures et en général $G(\omega)$ est plus simple à calculer que $\chi(\omega)$.

Elle permet en outre de dire que si on prend un système (dissipatif) et qu'on le perturbe, le système va revenir à l'équilibre (pour autant que les perturbations ne sont pas trop importantes). *Le processus qui conserve l'équilibre est le même que celui qui permet le retour à l'équilibre* (Onsager).

Exemple.

Soit un système Σ dont la dynamique est décrite selon la formule de Langevin (l'observable étant la vitesse)

$$\text{Loi de force : } \frac{d}{dt}v(t) = -\gamma v(t) + cf(t) \quad \rightarrow \quad \frac{d}{dt} \langle v(t) \rangle = -\gamma \langle v(t) \rangle .$$

Soit $F(t)$ une perturbation

$$\frac{d}{dt} \langle v(t) \rangle = -\gamma \langle v(t) \rangle + \frac{1}{m} F(t).$$

La fonction de réponse est donnée par

$$\langle v(t) \rangle = \int dt' \chi(t-t') F(t'),$$

où dans ce cas χ est la mobilité.

En dérivant par rapport au temps cette dernière relation :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle v(t) \rangle &= \int dt' \frac{d}{dt} \chi(t-t') F(t') \\ &= -\gamma \int dt' \chi(t-t') F(t') + \frac{1}{m} \int dt' \delta(t-t') F(t'). \end{aligned}$$

On en déduit :

$$\frac{d}{dt}\chi(t-t') = -\gamma\chi(t-t') + \frac{1}{m}\delta(t-t').$$

Prenons-en la transformée de Fourier :

$$-i\omega\chi(\omega) = -\gamma\chi(\omega) + \frac{1}{m},$$

d'où :

$$\chi(\omega) = \frac{1}{m} \frac{1}{\gamma - i\omega}.$$

La fonction de corrélation est donnée par (c'est un processus d'Ornstein-Uhlenbeck) :

$$\langle v(t)v(0) \rangle = G(t) = \frac{1}{\beta m} e^{-\gamma|t|},$$

d'où :

$$G(\omega) = \frac{1}{\beta m} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} e^{-\gamma|t|} = \frac{2}{\beta m} \frac{\gamma}{\gamma^2 + \omega^2}.$$

On voit que la relation de fluctuation-dissipation est satisfaite :

$$\Im(\chi(\omega)) = \frac{1}{m} \frac{\omega}{\gamma^2 + \omega^2} = \frac{\beta\omega}{2\gamma} G(\omega).$$

5.3.1 Relation d'Einstein

Le processus défini par la position dans le mouvement brownien est tel que $\langle x^2(t) \rangle = 2Dt$. Ce que l'on peut écrire :

$$\begin{aligned} D &= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle x^2(t) \rangle}{2t} \\ &= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2t} \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \underbrace{\langle v(t_1)v(t_2) \rangle}_{G(t_1, t_2) = G(t_1 - t_2)} \\ &= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2t} 2 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 G(t_1 - t_2) \\ &= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t dt_1 \underbrace{\int_0^{t_1} ds G(s)}_{g(t_1) \text{ est finie}} \quad (s = t_1 - t_2) \\ &= \int_0^{\infty} ds G(s). \end{aligned}$$

La troisième égalité résulte du fait que $G(t_1, t_2)$ est symétrique par rapport à la diagonale $t_1 = t_2$. Dans la dernière égalité on a remplacé $g(t_1)$ par $g(\infty)$, l'erreur étant finie, lors de la division par t et de la limite, l'erreur tend vers 0.

On trouve finalement :

$$D = \int_0^\infty ds G(s) = \frac{1}{\beta m} \int_0^\infty ds e^{-\gamma s} = \frac{1}{\beta m \gamma}.$$

C'est encore une forme de la relation de fluctuation-dissipation, D représentant la fluctuation et γ la dissipation.

5.4 Formule de Kubo pour la conductivité électrique

Le système Σ est représenté par l'ensemble des électrons dont la dynamique est régie par la mécanique quantique, selon l'hamiltonien H_0 . La perturbation est l'application d'un champ électrique \vec{E} :

$$H_I(t) = -D \cdot E(t),$$

où D est le moment dipolaire des N électrons : $D = e \sum_{n=1}^N q_n$, $q_n \in \mathbb{R}^d$ et d est la dimension du problème (en général $d = 3$.)

L'observable sera le courant électrique : $J = e \sum_{n=1}^N v_n$, avec les vitesses : $v_n = \frac{d}{dt} q_n(t)$.

Le système est décrit vectoriellement par $D = (D_i)_{i=1,2,3}$ (B_i) et $J = (J_i)_{i=1,2,3}$ (A_i). La fonction de réponse sera de la forme :

$$\chi_{ij}(t) = \chi_{A_i B_j}(t) = \frac{i}{\hbar} \text{tr} \left([B_i, \rho_0] e^{i \frac{H_0}{\hbar} t} A_j e^{-i \frac{H_0}{\hbar} t} \right) = \sigma_{ij}(t) \quad (5.3)$$

et se nomme le *tenseur de conductivité*. Le courant sera donné par :

$$\langle J_i(t) \rangle = \sum_{j=1}^3 \int dt' \sigma_{ij}(t-t') E_j(t').$$

Une autre représentation de la fonction de réponse

soit une observable :

$$B(t) = e^{i \frac{H}{\hbar} t} B e^{-i \frac{H}{\hbar} t}.$$

On définit τ par $t = -i\hbar\tau \in \mathbb{R}$, alors :

$$B(-i\hbar\tau) = e^{H\tau} B e^{-H\tau}.$$

On a l'identité :

$$\int_0^\beta d\tau \frac{d}{d\tau} B(-i\hbar\tau) = B(-i\hbar\tau) \Big|_0^\beta = e^{\beta H} B e^{-\beta H} - B.$$

Multiplions par $\rho_0 = \frac{e^{-\beta H}}{Z}$:

$$\rho_0 \int_0^\beta d\tau \frac{d}{d\tau} B(-i\hbar\tau) = [B, \rho_0],$$

soit encore :

$$\rho_0 \int_0^\beta d\tau \frac{d}{dt} B(t) \Big|_{t=-i\hbar\tau} = \frac{i}{\hbar} [B, \rho_0].$$

Dans (5.3) on obtient :

$$\begin{aligned} \chi(t) &= \int_0^\beta d\tau \operatorname{tr} \left(\rho_0 \frac{d}{ds} B(s) \Big|_{s=-i\hbar\tau} A(t) \right) \\ &= \int_0^\beta d\tau \left\langle \frac{d}{ds} B(s) \Big|_{s=-i\hbar\tau} A(t) \right\rangle. \end{aligned}$$

Ainsi :

$$\sigma_{ij}(t) = \int_0^\beta d\tau \left\langle \frac{d}{ds} D_i(s) \Big|_{s=-i\hbar\tau} J_j(t) \right\rangle.$$

Or :

$$J(t) = \frac{d}{dt} D(t),$$

d'où :

$$\sigma_{ij}(t) = \int_0^\beta d\tau \langle J_i(-i\hbar\tau) J_j(t) \rangle.$$

Pour la transformée de Fourier :

$$\begin{aligned} \sigma_{ij}(\omega) &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_0^\infty dt e^{i(\omega+i\epsilon)t} \sigma_{ij}(t) \\ &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_0^\beta d\tau \int_0^\infty dt e^{i(\omega+i\epsilon)t} \langle J_i(-i\hbar\tau) J_j(t) \rangle. \end{aligned}$$

À la limite classique $\hbar \rightarrow 0$, on obtient la *formule de Kubo* :

$$\lim_{\hbar \rightarrow 0} \sigma_{ij}(\omega) = G_{ij}^{\text{cl.}}(\omega) = \beta \int_0^\infty dt e^{i(\omega+i\epsilon)t} \langle J_i(0) J_j(t) \rangle_{\text{cl.}}.$$

Bibliographie

- N. G. van Kampen, *Stochastic processes in physics and chemistry*, North-Holland (1981)
- Ed. Nelson Wax, *Selected papers on noise and stochastic processes*, Dover (1954)
- M. Kac, J. Logan, *Fluctuations in Studies in statistical mechanics*, Vol. VIII, Editors 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)

Index

équation

de Fokker-Planck, 31

de Kramers, 36

de Van der Pohl, 36

maîtresse, 44

équilibre détaillé, 47

bilan, 45

bruit blanc, 34

Einstein, 32

fonctionnelle, 38

formule

de Feynmann-Kac, 39

intégrale de chemin, 37

Kac, *voir* formule de Feynmann-Kac

Langevin, 32

loi

de Planck, 46

Ornstein, *voir* processus d'Ornstein-Uhlenbeck

processus

d'Ornstein-Uhlenbeck, 32

de Wiener, 32

Smoluchovski, 36

solution

fondamentale, 31

générale, 31

Uhlenbeck, *voir* processus d'Ornstein-Uhlenbeck

Wiener, *voir* processus de Wiener