

# NANOPHYSIQUE

## INTRODUCTION PHYSIQUE AUX NANOSCIENCES

### *Ch. 7. Stochastic Descriptions*

James Lutsko

Lecture 10, 2017-2018

# Stochastic Descriptions

- Mesoscopic Models: Stochastic Processes
  - Brownian Motion: Langevin Equations
  - Mean-squared displacement and fluctuations
  - Fluctuation Dissipation relation
  - Fokker-Planck equation
  - Green-Kubo relation
- Micro to Macro: Multiscale expansion
- Micro to Meso: Projection Operators
- Path probabilities and barrier crossing

# Mouvement Brownien : Processus de Langevin

Particule brownienne en suspension dans un liquide: rayon  $a = 1 \mu\text{m}$ .

équation de Newton pour son mouvement:

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = \mathbf{F}_{\text{ext}} + \mathbf{F}_{\text{liq}}$$

1) force due à un potentiel extérieur:

$$\mathbf{F}_{\text{ext}} = - \frac{\partial U_{\text{ext}}}{\partial \mathbf{r}}$$

2) force due aux collisions avec les molécules environnantes:

$$\mathbf{F}_{\text{liq}} = - \sum_{i=1}^N \frac{\partial U(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)}{\partial \mathbf{r}}$$

3) Approximation: Le liquide a deux effets : la particule donne énergie au liquide (*friction visqueuse*) et le liquide donne énergie à la particule (*fluctuations*) :

$$\mathbf{F}_{\text{liq}} = \mathbf{F}_{\text{visc}} + \mathbf{F}_{\text{fluc}}$$

D'après Stokes:  $\mathbf{F}_{\text{visc}} = -m \nu \frac{d\mathbf{r}}{dt}$        $\nu = 6 \pi a \eta$

La force des fluctuations est aléatoire.

# Mouvement Brownien : Processus de Langevin

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = - \frac{\partial U_{\text{ext}}}{\partial \mathbf{r}} - m \nu \frac{d\mathbf{r}}{dt} + \mathbf{F}_{\text{fluc}}$$

L'équation de Newton avec cette force aléatoire ou stochastique est appelée **équation de Langevin**.

## 4) La nature de la force stochastique

Pour décrire la force stochastique, on peut invoquer le théorème central limite selon lequel une somme de nombreuses variables est une distribution gaussienne. En particulier, sa moyenne statistique s'annule:

$$\langle \mathbf{F}_{\text{fluc}} \rangle = 0$$

Par ailleurs, les molécules se déplacent si vite que la force à un instant donné est essentiellement indépendante de celle à un instant suivant. Ceci se traduit en disant que la fonction de corrélation statistique de la force est égale à zéro dès que  $t \neq t'$

$$\langle \mathbf{F}_{\text{fluc}}(t) \mathbf{F}_{\text{fluc}}(t') \rangle = 0, \quad t \neq t'$$

# Mouvement Brownien : Processus de Langevin

4) La nature de la force stochastique: pour élucider la nature de la force stochastique, nous étudions un système sans force extérieure pour laquelle nous nous attendons le comportement diffusif.

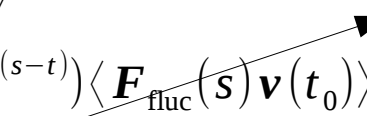
Question: Quel est le déplacement quadratique moyenne?  $\langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2 \rangle$

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = -m \nu \frac{d\mathbf{r}}{dt} + \mathbf{F}_{\text{fluc}}(t)$$

$$m e^{\nu t} \frac{d\mathbf{r}}{dt} - m e^{\nu t_0} \left( \frac{d\mathbf{r}}{dt} \right)_{t_0} = \int_{t_0}^t e^{\nu s} \mathbf{F}_{\text{fluc}}(s) ds$$

$$\begin{aligned} \mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t_0) &= \nu^{-1} (1 - e^{-\nu(t-t_0)}) \mathbf{v}(t_0) + \frac{1}{m} \int_{t_0}^t e^{-\nu s} \int_{t_0}^s e^{\nu s'} \mathbf{F}_{\text{fluc}}(s') ds' \\ &= \nu^{-1} (1 - e^{-\nu(t-t_0)}) \mathbf{v}(t_0) + \frac{1}{m \nu} \int_{t_0}^t (1 - e^{\nu(s-t)}) \mathbf{F}_{\text{fluc}}(s) ds \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2 \rangle &= \nu^{-2} (1 - e^{-\nu(t-t_0)})^2 \langle \mathbf{v}(t_0) \mathbf{v}(t_0) \rangle \\ &+ \frac{2}{m \nu^2} (1 - e^{-\nu(t-t_0)}) \int_{t_0}^t (1 - e^{\nu(s-t)}) \langle \mathbf{F}_{\text{fluc}}(s) \mathbf{v}(t_0) \rangle ds \\ &+ \frac{1}{(m \nu)^2} \int_0^t ds \int_0^t ds' (1 - e^{\nu(s-t)}) (1 - e^{\nu(s'-t)}) \langle \mathbf{F}_{\text{fluc}}(s) \mathbf{F}_{\text{fluc}}(s') \rangle \end{aligned}$$

 **0 (causality)**



besoin de  $\langle \mathbf{v}(t_0) \mathbf{v}(t_0) \rangle$ ,  $\langle \mathbf{F}_{\text{fluc}}(s) \mathbf{v}(t_0) \rangle$ ,  $\langle \mathbf{F}_{\text{fluc}}(s) \mathbf{F}_{\text{fluc}}(s') \rangle$

# Mouvement Brownien : Processus de Langevin

## 4) La nature de la force stochastique

$$\mathbf{v}(t) - e^{-\nu(t-t_0)} \mathbf{v}(t_0) = m^{-1} e^{-\nu t} \int_{t_0}^t e^{\nu s} \mathbf{F}_{\text{fluc}}(s) ds$$

$$\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t_0) = \nu^{-1} (1 - e^{-\nu(t-t_0)}) \mathbf{v}(t_0) + \frac{1}{m\nu} \int_{t_0}^t (1 - e^{\nu(s-t)}) \mathbf{F}_{\text{fluc}}(s) ds$$

$$t \geq t_1 > t_0 : \quad \langle \mathbf{v}(t) \mathbf{F}_{\text{fluc}}(t_1) \rangle - \underbrace{e^{-\nu(t-t_0)} \langle \mathbf{v}(t_0) \mathbf{F}_{\text{fluc}}(t_1) \rangle}_{=0} = m^{-1} e^{-\nu t} \int_{t_0}^t e^{\nu s} \langle \mathbf{F}_{\text{fluc}}(s) \mathbf{F}_{\text{fluc}}(t_1) \rangle ds$$

$$\langle \mathbf{v}(t) \mathbf{v}(t_1) \rangle - e^{-\nu(t-t_0)} \langle \mathbf{v}(t_0) \mathbf{v}(t_1) \rangle = m^{-1} e^{-\nu t} \int_{t_0}^t e^{\nu s} \langle \mathbf{F}_{\text{fluc}}(s) \mathbf{v}(t_1) \rangle ds$$

$$t_0 \rightarrow -\infty : \quad \langle \mathbf{v}(t) \mathbf{F}_{\text{fluc}}(t_1) \rangle = m^{-1} e^{-\nu t} \int_{-\infty}^t e^{\nu s} \langle \mathbf{F}_{\text{fluc}}(s) \mathbf{F}_{\text{fluc}}(t_1) \rangle ds$$

$$\langle \mathbf{v}(t) \mathbf{v}(t_1) \rangle = m^{-1} e^{-\nu t} \int_{-\infty}^t e^{\nu s} \langle \mathbf{F}_{\text{fluc}}(s) \mathbf{v}(t_1) \rangle ds$$

$$= m^{-1} e^{-\nu t} \int_{-\infty}^{t_1} e^{\nu s} \langle \mathbf{F}_{\text{fluc}}(s) \mathbf{v}(t_1) \rangle ds$$

# Mouvement Brownien : Processus de Langevin

## 4) La nature de la force stochastique

$$\begin{aligned} \langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t_0)) | (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t_0)) \rangle &= \nu^{-2} (1 - e^{-\nu(t-t_0)})^2 \langle \mathbf{v}(t_0) \mathbf{v}(t_0) \rangle \\ &+ \frac{1}{(m \nu)^2} \int_{t_0}^t ds \int_{t_0}^t ds' (1 - e^{\nu(s-t)}) (1 - e^{\nu(s'-t)}) \langle \mathbf{F}_{\text{fluc}}(s) \mathbf{F}_{\text{fluc}}(s') \rangle \end{aligned}$$

$$\langle \mathbf{v}(t) \mathbf{F}_{\text{fluc}}(t_1) \rangle = m^{-1} e^{-\nu t} \int_{-\infty}^t e^{\nu s} \langle \mathbf{F}_{\text{fluc}}(s) \mathbf{F}_{\text{fluc}}(t_1) \rangle ds$$

$$\langle \mathbf{v}(t) \mathbf{v}(t_1) \rangle = m^{-1} e^{-\nu t} \int_{-\infty}^{t_1} e^{\nu s} \langle \mathbf{F}_{\text{fluc}}(s) \mathbf{v}(t_1) \rangle ds$$

Le modèle le plus simple:  $\langle \mathbf{F}_{\text{fluc}}(t) \mathbf{F}_{\text{fluc}}(t') \rangle = \boldsymbol{\gamma} \delta(t - t')$

$$\langle \mathbf{v}(t) \mathbf{F}_{\text{fluc}}(t_1) \rangle = \boldsymbol{\gamma} m^{-1} e^{-\nu(t-t_1)}$$

$$\langle \mathbf{v}(t) \mathbf{v}(t_1) \rangle = \boldsymbol{\gamma} \frac{1}{2zm^2} e^{-\nu(t-t_1)}$$

$$\begin{aligned} \langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t_0)) | (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t_0)) \rangle &= \frac{\boldsymbol{\gamma} (1 - e^{-\nu(t-t_0)})^2}{2\nu^3 m^2} + \frac{\boldsymbol{\gamma}}{(m\nu)^2} \int_{t_0}^t (1 - e^{\nu(s-t)})^2 ds \\ &= \frac{\boldsymbol{\gamma}}{(m\nu)^2} (t - t_0) - \frac{\boldsymbol{\gamma}}{m^2 \nu^3} (1 - e^{-\nu(t-t_0)}) \end{aligned}$$

# Mouvement Brownien : Processus de Langevin

## 4) La nature de la force stochastique

Diffusion: 
$$\frac{\partial P}{\partial t} = D \nabla^2 P \rightarrow \frac{\partial \langle r_i r_j \rangle}{\partial t} = \int r_i r_j D \nabla^2 P d\mathbf{r} = 2D \delta_{ij}$$

$$2D \delta_{ij} = \lim_{t-t_0 \gg 1/v} \frac{\partial}{\partial t} \langle (r_i(t) - r_i(t_0))(r_j(t) - r_j(t_0)) \rangle = \frac{\gamma_{ij}}{(m v)^2}$$

“Fluctuation-dissipation relation”

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = -m v \frac{d\mathbf{r}}{dt} + \mathbf{F}_{\text{fluc}}(t), \quad \langle \mathbf{F}_{\text{fluc}}(t) \mathbf{F}_{\text{fluc}}(t') \rangle = 2D (m v)^2 \mathbf{1} \delta(t-t')$$

Aussi,

$$\langle \frac{m}{2} v_i(t) v_j(t) \rangle = \frac{1}{2} k_B T \delta_{ij} \rightarrow \frac{m}{2} \gamma_{ij} \frac{1}{2 m^2} = \frac{1}{2} k_B T \delta_{ij} \rightarrow \gamma_{ij} = 2 v m k_B T \delta_{ij} \rightarrow m v D = k_B T$$

“Einstein relation”



# Rélation entre l'équations de Langevin et de Fokker-Planck

## Question:

Y a-t-il une relation plus formelle entre la dynamique  
mésoscopique (équation de Langevin)  
et le comportement macroscopique (équation de diffusion)?

# Rélation entre l'équations de Langevin et de Fokker-Planck

Equation de Langevin:  $m \frac{dx_i}{dt} = b_i(x) + F_i(t), \quad \langle F_i(t) F_j(t') \rangle = 2D_{ij} \delta(t-t')$

Discretisé:  $t \rightarrow t_k = k\tau$   
 $x_i(t) \rightarrow x_i(t_k) \equiv x_i^k$

$$\frac{x_i^{k+1} - x_i^k}{\tau} = b_i(x^k) + F_i^k, \quad \langle F_i^k(t) F_j^{k'}(t') \rangle = 2D_{ij} \frac{\delta_{kk'}}{\tau}$$

Distribution:  $p(\mathbf{y}; t) \equiv \langle \delta(\mathbf{x}(t) - \mathbf{y}) \rangle \rightarrow p(\mathbf{y}; k) \equiv \langle \delta(\mathbf{x}^k - \mathbf{y}) \rangle$

Equation de Fokker-Planck:

$$\begin{aligned} \frac{p(\mathbf{y}; k+1) - p(\mathbf{y}; k)}{\tau} &= \left\langle \frac{\delta(\mathbf{x}^{k+1} - \mathbf{y}) - \delta(\mathbf{x}^k - \mathbf{y})}{\tau} \right\rangle \\ &= \left\langle \frac{x_i^{k+1} - x_i^k}{\tau} \frac{\partial}{\partial x_i^k} \delta(\mathbf{x}^k - \mathbf{y}) + \frac{(x_i^{k+1} - x_i^k)(x_j^{k+1} - x_j^k)}{2\tau} \frac{\partial^2}{\partial x_i^k \partial x_j^k} \delta(\mathbf{x}^k - \mathbf{y}) + \dots \right\rangle \\ &= -\frac{\partial}{\partial y_i} \left\langle \frac{x_i^{k+1} - x_i^k}{\tau} \delta(\mathbf{x}^k - \mathbf{y}) \right\rangle + \frac{\partial^2}{\partial y_i \partial y_j} \left\langle \frac{(x_i^{k+1} - x_i^k)(x_j^{k+1} - x_j^k)}{2\tau} \delta(\mathbf{x}^k - \mathbf{y}) \right\rangle + \dots \\ &= -\frac{\partial}{\partial y_i} \left\langle (b_i(\mathbf{x}^k) + F_i^k) \delta(\mathbf{x}^k - \mathbf{y}) \right\rangle + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y_i \partial y_j} \left\langle (b_i(\mathbf{x}^k) + F_i^k)(b_j(\mathbf{x}^k) + F_j^k) \tau \delta(\mathbf{x}^k - \mathbf{y}) \right\rangle + \dots \end{aligned}$$

# Equations de Langevin et de Fokker-Planck

Equation de Langevin: 
$$\frac{x_i^{k+1} - x_i^k}{\tau} = b_i(\mathbf{x}^k) + F_i^k, \quad \langle F_i^k F_j^{k'} \rangle = 2D_{ij} \frac{\delta_{kk'}}{\tau}$$

Equation de Fokker-Planck:

$$\begin{aligned} \frac{p(\mathbf{y}; k+1) - p(\mathbf{y}; k)}{\tau} &= -\frac{\partial}{\partial y_i} \langle (b_i(\mathbf{x}^k) + F_i^k) \delta(\mathbf{x}^k - \mathbf{y}) \rangle \\ &\quad + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y_i \partial y_j} \tau \langle (b_i(\mathbf{x}^k) + F_i^k)(b_j(\mathbf{x}^k) + F_j^k) \delta(\mathbf{x}^k - \mathbf{y}) \rangle + \dots \\ &= -\frac{\partial}{\partial y_i} b_i(\mathbf{y}) \langle \delta(\mathbf{x}^k - \mathbf{y}) \rangle - \frac{\partial}{\partial y_i} \langle F_i^k \delta(\mathbf{x}^k - \mathbf{y}) \rangle \\ &\quad + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y_i \partial y_j} \tau \langle F_i^k F_j^k \delta(\mathbf{x}^k - \mathbf{y}) \rangle + \dots \end{aligned}$$

$F^k$  et  $\mathbf{x}^k$  sont non corrélés à cause de causalité, ainsi  $\langle F^k \mathbf{x}^k \rangle = \langle F^k \rangle \langle \mathbf{x}^k \rangle$ , etc.

$$\frac{p(\mathbf{y}; k+1) - p(\mathbf{y}; k)}{\tau} = -\frac{\partial}{\partial y_i} b_i(\mathbf{y}) p(\mathbf{y}; k) + \frac{\partial^2}{\partial y_i \partial y_j} D_{ij} p(\mathbf{y}; k) + O(\tau)$$



$$\frac{dp(\mathbf{y}; t)}{dt} = -\frac{\partial}{\partial y_i} \left( b_i(\mathbf{y}) p(\mathbf{y}; t) - \frac{\partial}{\partial y_j} D_{ij} p(\mathbf{y}; t) \right)$$

# Equations de Langevin et de Fokker-Planck

Equation de Langevin:  $m \frac{dx_i}{dt} = b_i(x) + F_i(t), \quad \langle F_i(t) F_j(t') \rangle = 2D_{ij} \delta(t-t')$

Equation de Fokker-Planck:

$$\frac{dp(\mathbf{y}; t)}{dt} = -\frac{\partial}{\partial y_i} \left( b_i(\mathbf{y}) p(\mathbf{y}; t) - \frac{\partial}{\partial y_j} D_{ij} p(\mathbf{y}; t) \right)$$

Notez: Si la dynamique déterminée est conservatrice

$$b_i(\mathbf{x}) = -K_{ij} \frac{\partial V(\mathbf{x})}{\partial x_j}$$

et s'il y a une relation fluctuation-dissipation  $K_{ij} = \epsilon D_{ij}$

il y a un état stationnaire.:

$$\begin{aligned} 0 &= -\frac{\partial}{\partial y_i} \left( -\epsilon D_{ij} \frac{\partial V}{\partial y_j} p(\mathbf{y}; t) - \frac{\partial}{\partial y_j} D_{ij} p(\mathbf{y}; t) \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial y_i} \left( \frac{\partial}{\partial y_j} D_{ij} e^{\epsilon V} p(\mathbf{y}; t) \right) \\ &\rightarrow p = A e^{-\epsilon V} \end{aligned}$$

# Equations de Langevin et de Fokker-Planck

Equation de Langevin:

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \mathbf{v}$$

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -m \mathbf{v} \mathbf{v} - \frac{\partial U_{\text{ext}}}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F}_{\text{fluc}}(t), \quad \langle \mathbf{F}_{\text{fluc}}(t) \mathbf{F}_{\text{fluc}}(t') \rangle = 2D(m \mathbf{v})^2 \mathbf{1} \delta(t-t')$$

Equation de Fokker-Planck:  $p(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t)$

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0 \quad \text{avec} \quad \mathbf{J} = \begin{bmatrix} \mathbf{v} \\ -\frac{1}{m} \frac{\partial U_{\text{ext}}}{\partial \mathbf{r}} - \mathbf{v} \mathbf{v} \end{bmatrix} p - \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & D \mathbf{v}^2 \mathbf{1} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \frac{\partial p}{\partial \mathbf{r}} \\ \frac{\partial p}{\partial \mathbf{v}} \end{bmatrix}$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{v} p + \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \cdot \left[ \left( -\frac{1}{m} \frac{\partial u_{\text{ext}}}{\partial \mathbf{r}} - \mathbf{v} \mathbf{v} \right) p \right] = D \mathbf{v}^2 \frac{\partial^2 p}{\partial^2 \mathbf{v}}$$

# Equation de Fokker-Planck

Equation de Fokker-Planck: 
$$\frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{v} p + \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \cdot \left[ \left( -\frac{1}{m} \frac{\partial U_{\text{ext}}}{\partial \mathbf{r}} - \mathbf{v} \mathbf{v} \right) p \right] = D \mathbf{v}^2 \frac{\partial^2 p}{\partial^2 \mathbf{v}}$$

solution stationnaire d'équilibre: 
$$p_{eq}(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) = N \exp \left[ -\frac{m\mathbf{v}^2}{2k_B T} - \frac{U_{\text{ext}}(\mathbf{r})}{k_B T} \right]$$

vérification:

$$D \mathbf{v}^2 \frac{\partial^2 p}{\partial^2 \mathbf{v}} = D \mathbf{v}^2 \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \cdot \left( -\frac{m \mathbf{v}}{k_B T} p \right) \stackrel{\text{Einstein relation}}{=} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \cdot \left( -\frac{m D \mathbf{v}}{k_B T} \mathbf{v} \mathbf{v} p \right) = \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \cdot (-\mathbf{v} \mathbf{v} p)$$

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \cdot \left[ \left( -\frac{1}{m} \frac{\partial U_{\text{ext}}}{\partial \mathbf{r}} - \mathbf{v} \mathbf{v} \right) p \right] = \left( -\frac{1}{m} \frac{\partial U_{\text{ext}}}{\partial \mathbf{r}} \right) \cdot \frac{\partial p}{\partial \mathbf{v}} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \cdot [-\mathbf{v} \mathbf{v} p] = \left( \frac{\partial U_{\text{ext}}}{\partial \mathbf{r}} \cdot \frac{\mathbf{v}}{k_B T} p \right) - \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \cdot (\mathbf{v} \mathbf{v} p)$$

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{v} p = \frac{-\partial U_{\text{ext}}}{\partial \mathbf{r}} \cdot \frac{\mathbf{v} p}{k_B T}$$

Equation de Fokker-Planck:

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{v} p + \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \cdot \left[ \left( -\frac{1}{m} \frac{\partial U_{\text{ext}}}{\partial \mathbf{r}} - \mathbf{v} \mathbf{v} \right) p \right] = \frac{\mathbf{v} k_B T}{m} \frac{\partial^2 p}{\partial^2 \mathbf{v}}$$

# Micro to Meso : Multiscale expansion

Example : Friction et fluctuations

Nous voulons avoir une connexion plus rigoureuse entre la dynamique microscopique (et déterministe) et l'idée de l'équation de Langevin (description macroscopique et stochastique).

L'idée fondamentale, c'est le concept de la séparation d'échelles de temps: il y a une partie du système mésoscopique et lent et une autre partie microscopique et vite.

Nous voulons avoir une dynamique pour la partie lente dans laquelle l'effet de la partie vite donne quelque chose comme l'équation de Langevin.

Plusieurs possibilités: l'analyse multi-échelle, l'analyse projection opérateur, ...

# Friction et fluctuations

(d'après Jarzynski, PRL 71, 839 (1993); Servantie et Gaspard, PRL 91 185501 (2003))

Soit un système où il y a des coordonnées vite,  $\mathbf{z}$ , et un coordonné lent, "R":

Hamiltonian:  $H(\mathbf{z}; R(t)), \quad \dot{\mathbf{z}} \gg \dot{R}$

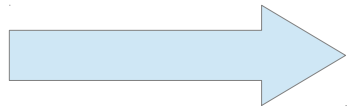
Distribution:  $\rho(\mathbf{z}; t, R(t))$  ensemble sur les conditions initiales

L'équation de Liouville:  $\frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\rho, H\} = 0$

Multiscale expansion:  $\rho(\mathbf{z}; t, R(t)) = \rho_0(\mathbf{z}; R(t_1)) + \epsilon \rho_1(\mathbf{z}; t, R(t_1)) + \dots$

$$t_1 = \epsilon t, \quad \epsilon \ll 1$$

Pour exemple,  $\epsilon$  pourrait être le ratio de la masse du component vite et le component lent



$$\begin{aligned} \{\rho_0, H\} &= 0, \quad O(\epsilon^0) \\ \frac{\partial \rho_0}{\partial R} \dot{R} + \frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \{\rho_1, H\} &= 0, \quad O(\epsilon^1) \end{aligned}$$

etc.



# Friction et fluctuations

(d'après Jarzynski, PRL 71, 839 (1993); Servantie et Gaspard, PRL 91 185501 (2003))

0th ordre:  $\{\rho_0, H\} = 0 \rightarrow \rho_0(\mathbf{z}; R(t_1)) = f_0(H(\mathbf{z}; R(t_1)); R(t_1))$

1 ordre:  $\frac{\partial \rho_0}{\partial R} \dot{R} + \frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \{\rho_1, H\} = 0$

Multipliez par une fonction de l'énergie arbitraire et intégrez:

$$0 = \int d\mathbf{z} g(H(\mathbf{z}; R(t_1)); R(t_1)) \left( \frac{\partial f_0}{\partial R} + \frac{\partial f_0}{\partial H} \frac{\partial H}{\partial R} \right) \dot{R} \\ + \int d\mathbf{z} g(H(\mathbf{z}; R(t_1)); R(t_1)) \frac{\partial \rho_1}{\partial t} \\ + \underbrace{\int d\mathbf{z} g(H(\mathbf{z}; R(t_1)); R(t_1)) \{\rho_1, H\}}_{=0}$$

Ceci est typique de méthodes de multiéchelle : nous trouvons des fonctions arbitraires qui sont fixées en exigeant l'élimination de termes séculaires.



$$\frac{\partial}{\partial t} \int d\mathbf{z} g(H(\mathbf{z}; R(t_1)); R(t_1)) \rho_1(H(\mathbf{z}; R(t_1)); t, R(t_1)) \\ = - \underbrace{\int d\mathbf{z} g(H(\mathbf{z}; R(t_1)); R(t_1)) \left( \frac{\partial f_0}{\partial R} + \frac{\partial f_0}{\partial H} \frac{\partial H}{\partial R} \right) \dot{R}}_{\text{n'est pas de dépendance sur } t \rightarrow 0}$$

“secular term”

n'est pas de dépendance sur  $t \rightarrow 0$

# Friction et fluctuations

(d'apres Jarzynski, PRL 71, 839 (1993); Servantie et Gaspard, PRL 91 185501 (2003))

$$\begin{aligned}
 0 &= \int d\mathbf{z} g(H(\mathbf{z}; R(t)); R(t)) \left( \frac{\partial f_0}{\partial R} + \frac{\partial f_0}{\partial H} \frac{\partial H}{\partial R} \right) \dot{R} \\
 &= \int dE \int d\mathbf{z} \delta(E - H(\mathbf{z}; R(t))) g(H(\mathbf{z}; R(t)); R(t)) \left( \frac{\partial f_0}{\partial R} + \frac{\partial f_0}{\partial H} \frac{\partial H}{\partial R} \right) \dot{R} \\
 &= \int dE g(E; R(t)) \left( \frac{\partial f_0(E, R)}{\partial R} \Sigma(R(t)) + \frac{\partial f_0(E, R)}{\partial E} \Sigma(R(t)) u(R) \right) \dot{R}
 \end{aligned}$$

$$\Sigma(E, R) = \int d\mathbf{z} \delta(E - H(\mathbf{z}; R))$$

$$u(E, R(t_1)) \equiv \left\langle \frac{\partial H}{\partial R} \right\rangle_{(R(t_1), E)} \equiv \Sigma^{-1}(E, R(t_1)) \int d\mathbf{z} \frac{\partial H}{\partial R} \delta(E - H(\mathbf{z}, R(t_1)))$$

$$0 = \int dE g(E; R(t)) \left( \frac{\partial f_0(E, R)}{\partial R} + \frac{\partial f_0(E, R)}{\partial E} u(R) \right) \dot{R} \Sigma(R(t))$$

$$g(E) \text{ arbitraire} \rightarrow 0 = \frac{\partial f_0(E, R)}{\partial R} + \frac{\partial f_0(E, R)}{\partial E} u(R)$$

# Friction et fluctuations

(d'après Jarzynski, PRL 71, 839 (1993); Servantie et Gaspard, PRL 91 185501 (2003))

Solution de 1 ordre:

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \{\rho_1, H\} = -\frac{\partial \rho_0}{\partial R} \dot{R}$$

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + L\rho_1 = -\left(\frac{\partial f_0}{\partial H} \frac{\partial H}{\partial R} + \frac{\partial f_0}{\partial R}\right) \dot{R}$$

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + L\rho_1 = -\frac{\partial f_0}{\partial H} \left(\frac{\partial H}{\partial R} - u(E, R)\right) \dot{R}$$

$$\rho_1 = \rho_1^{homo} - \int_0^t dt' e^{L(t-t')} \frac{\partial f_0}{\partial H} \left(\frac{\partial H}{\partial R} - u(E, R)\right) \dot{R}$$

Évolution en arrière à temps utilisant l'Hamiltonien à R fixée.

$$\rho_1(\mathbf{z}; t, R(t_1)) = f_1(H(\mathbf{z}; R(t_1)); R(t_1)) - \int_0^t dt' \left(\frac{\partial f_0}{\partial H} \frac{\partial H}{\partial R} + \frac{\partial f_0}{\partial R}\right)_{(\mathbf{z}(t-t'))} \dot{R}(t_1)$$

$$= f_1(H(\mathbf{z}; R(t_1)); R(t_1)) - \int_0^t dt' \frac{\partial f_0}{\partial H} \left(\frac{\partial H}{\partial R} - u(E, R(t_1))\right)_{(\mathbf{z}(t-t'))} \dot{R}(t_1)$$

# Friction et fluctuations

(d'apres Jarzynski, PRL 71, 839 (1993); Servantie et Gaspard, PRL 91 185501 (2003))

$$\begin{aligned}
 F &= - \int d\mathbf{z} \rho(\mathbf{z}; t; R(t)) \frac{\partial H}{\partial R} \\
 &= - \int d\mathbf{z} (\rho_0(\mathbf{z}; R(t)) + \rho_1(\mathbf{z}; t, R(t)) + \dots) \frac{\partial H}{\partial R} \\
 &= - \int dE (f_0(E; R(t)) + f_1(E; R(t))) \Sigma(E) \left\langle \frac{\partial H}{\partial R} \right\rangle_{E,R} \\
 &\quad + \int d\mathbf{z} \int_0^t dt' \frac{\partial f_0}{\partial H} \left( \frac{\partial H}{\partial R} - u(R(t_1)) \right)_{(\mathbf{z}(t-t'))} \dot{R}(t_1) \frac{\partial H}{\partial R}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 F &= - \int dE (f_0(E; R(t)) + f_1(E; R(t))) \Sigma(E) \left\langle \frac{\partial H}{\partial R} \right\rangle_{E,R} \\
 &\quad + \dot{R}(t) \int dE \int d\mathbf{z} \delta(E - H) \int_0^t dt' \frac{\partial f_0(E, R)}{\partial E} \left( \frac{\partial H}{\partial R} - u(R(t_1)) \right)_{(\mathbf{z}(t-t'))} \frac{\partial H}{\partial R}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 F &= - \int dE (f_0(E; R(t)) + f_1(E; R(t))) \Sigma(E) \left\langle \frac{\partial H}{\partial R} \right\rangle_{E,R} \\
 &\quad + \dot{R}(t) \int dE \frac{\partial f_0(E, R)}{\partial E} \Sigma(E) \int_0^t dt' \left\langle \left( \frac{\partial H}{\partial R} - u(R(t_1)) \right)_{(\mathbf{z}(t-t'))} \frac{\partial H}{\partial R} \right\rangle_{E,R}
 \end{aligned}$$

# Friction et fluctuations

(d'après Jarzynski, PRL 71, 839 (1993); Servantie et Gaspard, PRL 91 185501 (2003))

$$F = - \int dE (f_0(E; R(t)) + f_1(E; R(t))) \Sigma(E) \left\langle \frac{\partial H}{\partial R} \right\rangle_{E,R}$$

$$- \dot{R}(t) \int dE f_0(E, R) \frac{\partial}{\partial E} \Sigma(E) \int_0^t dt' \left\langle \left( \frac{\partial H}{\partial R} - u(R(t_1)) \right) \right\rangle_{(z(t-t'))} \frac{\partial H}{\partial R} \Big|_{E,R}$$

Pour  $f_0(E, R(0)) = \delta(E - E_0) / \Sigma(E, R(0))$  la solution et  $f_0(E, R(t)) = \delta(E - E') / \Sigma(E, R(t))$   
 ou  $\int d\mathbf{z} \Theta(E' - H(\mathbf{z}, R(t))) = \int d\mathbf{z} \Theta(E_0 - H(\mathbf{z}, R(0)))$

Donc,

$$0 = \frac{\partial}{\partial R(t)} \int d\mathbf{z} \Theta(E' - H(\mathbf{z}, R(t)))$$

$$= \frac{\partial E'}{\partial R(t)} \int d\mathbf{z} \delta(E' - H(\mathbf{z}, R(t))) - \int d\mathbf{z} \delta(E' - H(\mathbf{z}, R(t))) \frac{\partial H}{\partial R(t)}$$

$$= \frac{\partial E'}{\partial R(t)} \Sigma(E', R(t)) - \Sigma(E', R(t)) \left\langle \frac{\partial H}{\partial R(t)} \right\rangle_{E', R(t)}$$

et,

$$- \int dE f_0(E; R(t)) \Sigma(E) \left\langle \frac{\partial H}{\partial R} \right\rangle_{E,R} = \frac{\partial E'}{\partial R(t)}$$

# Friction et fluctuations

(d'apres Jarzynski, PRL 71, 839 (1993); Servantie et Gaspard, PRL 91 185501 (2003))

$$F = -\frac{\partial E'}{\partial R(t)} - \overbrace{\int dE f_1(E; R(t)) \Sigma(E) \left\langle \frac{\partial H}{\partial R} \right\rangle_{E,R}}^{\text{negligez}}$$

$$- \dot{R}(t) \int dE f_0(E, R) \frac{\partial}{\partial E} \Sigma(E) \int_0^t dt' \left\langle \left( \frac{\partial H}{\partial R} - u(R(t_1)) \right)_{(z(t-t'))} \frac{\partial H}{\partial R} \right\rangle_{E,R}$$

$$F = -\frac{\partial E'}{\partial R(t)} - \dot{R}(t) \Sigma^{-1}(E', R(t)) \frac{\partial}{\partial E'} \Sigma(E') \int_0^t dt' \left\langle \left( \frac{\partial H}{\partial R} - \frac{\partial E'}{\partial R} \right)_{(z(t-t'))} \frac{\partial H}{\partial R} \right\rangle_{E',R}$$

$$\approx -\frac{\partial E'}{\partial R} - \dot{R}(t) \Sigma^{-1}(E', R(t)) \frac{\partial}{\partial E'} \Sigma(E') \int_0^\infty dt' \left\langle \left( \frac{\partial H}{\partial R} - \frac{\partial E'}{\partial R} \right)_{(z(t'))} \frac{\partial H}{\partial R} \right\rangle_{E',R}$$

$$\Sigma^{-1}(E', R(t)) \frac{\partial}{\partial E'} \Sigma(E', R(t)) = \frac{\partial}{\partial E'} \ln \Sigma(E', R(t)) = \frac{1}{k_B T}$$

$$F \approx -\left( \frac{\partial E'}{\partial R} \right) - \dot{R}(t) \left( \beta + \frac{\partial}{\partial E'} \right) \int_0^\infty dt' \left\langle \left( \frac{\partial H}{\partial R} - \frac{\partial E'}{\partial R} \right)_{(z(t'))} \frac{\partial H}{\partial R} \right\rangle_{E',R}$$

# Friction et fluctuations

(d'après Jarzynski, PRL 71, 839 (1993); Servantie et Gaspard, PRL 91 185501 (2003))

$$F \approx -\frac{\partial E'}{\partial R} - \dot{R}(t) \left( \beta + \frac{\partial}{\partial E'} \right) \int_0^\infty dt' \left\langle \left( \frac{\partial H}{\partial R} - \frac{\partial E'}{\partial R} \right)_{(z(t'))} \frac{\partial H}{\partial R} \right\rangle_{E', R}$$

↑
↑

Force moyenne

Force fluctuant



$$v \approx \beta \int_0^\infty \langle F_{\text{fluc}}(t) F_{\text{fluc}}(0) \rangle dt$$

# Micro to meso: Projection Operators

## Dynamique microscopique Hamiltonienne

Espace des phases:  $\Gamma = (\mathbf{q}, \mathbf{p}) = (\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{q}_N, \mathbf{p}_N) \in M$ ,  $\dim M = 2f = 2Nd$

Fonction hamiltonienne:  $H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + U(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)$

Equations d'Hamilton: 
$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{q}}_i &= + \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}} \\ \dot{\mathbf{p}}_i &= - \frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}} \end{aligned} \Rightarrow \{\mathbf{q}_i(t), \mathbf{p}_i(t)\} \equiv \Gamma_t$$

$$\frac{d}{dt} \Gamma_t = \{\Gamma_t, H(\Gamma_t)\} \equiv L_t \Gamma_t$$

Liouville's theorem:  $d\Gamma_{t_1} = d\Gamma_{t_2}$



# Micro to meso: Projection Operators

## Distribution

Evolution of phases

$$\begin{aligned}\Gamma(0) &= \Gamma_0 \\ \frac{d}{dt} \Gamma_t &= \{\Gamma_t, H(\Gamma_t)\} \equiv L_t \Gamma_t \\ \Rightarrow \Gamma_t(\Gamma_0) &= e^{L_0 t} \Gamma_0\end{aligned}$$

Probability density for initial conditions :  $\rho_0(\Gamma_0)$

Average of arbitrary function of phase:

$$\begin{aligned}\langle A(\Gamma; t) \rangle &= \int A(\Gamma_t(\Gamma_0)) \rho_0(\Gamma_0) d\Gamma_0 \\ &= \int e^{L_0 t} A(\Gamma_0) \rho_0(\Gamma_0) d\Gamma_0 &= \int A(\Gamma_t) \rho_0(\Gamma_0(\Gamma_t)) d\Gamma_t \\ &= \int A(\Gamma_0) e^{-L_0 t} \rho_0(\Gamma_0) d\Gamma_0 &= \int A(\Gamma) \rho_0(\Gamma_{-t}(\Gamma)) d\Gamma \\ &= \int A(\Gamma) e^{-L t} \rho_0(\Gamma) d\Gamma\end{aligned}$$

Distribution:  $\rho_t(\Gamma) \equiv \rho_0(\Gamma_{-t}(\Gamma)) = e^{-L t} \rho_0(\Gamma)$

Stationary (Equilibrium)

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_t(\Gamma) = -L \rho_t(\Gamma)$$

$$L \rho_t(\Gamma) = 0$$