Thérmostats et Chaleur

Dévelopments récents en mécanique statistique hors équilibre dues à

a) États stationnaires (plutôt que approche à équilibre ou à stationnaire)

b) Modèles de thérmostats (finis $\Rightarrow$ simulations)

État Stationn. $\equiv$ distrib. de probab. μ: donnant $\Rightarrow$ *moyennes*
Collections de μ's généralizent les *ensembles* (non eq.)

Empiriquement thérmostat fixe, par action mécanique, température sur parties du système, ou des systèmes qui intéragissent avec lui.

Les thérmostats plus simples agissent globalment: example

$$\ddot{\mathbf{x}}_i = -\partial_{\mathbf{x}_i} U(\mathbf{X}) + \mathbf{E} - \alpha \dot{\mathbf{x}}_i$$

$U =$ énergie potent., $\mathbf{E}$ force ext. position., $\mathbf{X} = (\mathbf{x}_1, \ldots, \mathbf{x}_N)$ et α

$$\alpha = \frac{-\dot{U}(\mathbf{X}) + \mathbf{E} \cdot \dot{\mathbf{X}}}{\dot{\mathbf{X}}^2}, \;\Rightarrow\; K \stackrel{def}{=} \frac{1}{2}\dot{\mathbf{X}}^2 = const \stackrel{def}{=} \frac{3}{2} N\, k_B T$$

Rémontant aux prèmiers pas: example du "Thérmostat de Drude": "particules à coeur dur" dans un anneaux ("fil electrique"), assujetties à "force e.m." et à collisions mutuelles ou avec un réseau d'obstacles ("crystal de fond"),

$$\ddot{\mathbf{x}}_i = \text{coll. elast.} + \mathbf{E} + \text{dissipation}$$

dissip. = *aux collisions avec réseau vitesse devient* $v = \sqrt{3k_B T}$: $\to$ énerg. kin. moyenne par particules $\sim \frac{3}{2}k_B T$.

Autres modèles: "thérmostats visqueux" ou de "Nosé-Hoover"

Modèles externes

Système $\mathcal{C}_0$ entouré des particules intéragissantes à courte portée à travers des parties de la surface et sur la contrainte que les N_i particules dans le i-me thérmostat ont E.K. $K_i = \frac{1}{2}\dot{\mathbf{X}}_i^2 = \frac{3}{2}N_i k_B T_i$.

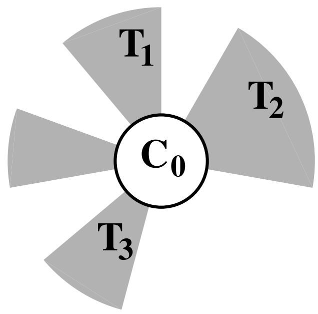

Fig1

Particules dans $\mathcal{C}_0$ ("système") intéragissent avec l'exterieur ("thérmostats").

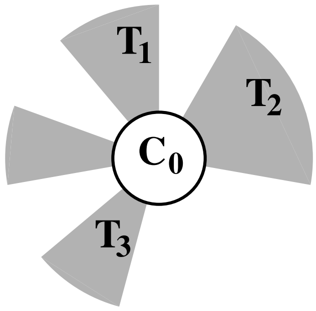

Fig1

Particules dans $\mathcal{C}_0$ ("système") intéragissent avec l'exterieur ("thérmostats").

Les équations du mouvement séront

$$\begin{aligned}
\ddot{\mathbf{X}}_0 &= -\,\partial_{\mathbf{X}_0}\Big(U_0(\mathbf{X}_0)+\sum_{j>0} W_{0,j}(\mathbf{X}_0,\mathbf{X}_j)\Big)+\mathbf{E}(\mathbf{X}_0),\\
\ddot{\mathbf{X}}_i &= -\,\partial_{\mathbf{X}_i}\Big(U_i(\mathbf{X}_i)+W_{0,i}(\mathbf{X}_0,\mathbf{X}_i)\Big)-\alpha_i\,\dot{\mathbf{X}}_i
\end{aligned}$$

ou α_i t.q. $K_i \equiv$ constante. $W_{0,i}$ potent. intéraction $\mathcal{C}_i$-$\mathcal{C}_0$, U_0, U_i énergies intèrnes. Les contraintes donnent

$$\alpha_i \equiv \frac{Q_i-\dot{U}_i}{3N_ik_BT_i}, \qquad Q_i \stackrel{def}{=} -\,\partial_{\mathbf{X}_i} W_{0,i}(\mathbf{X}_0,\mathbf{X}_i)\cdot\dot{\mathbf{X}}_i$$

travail de $\mathcal{C}_0$ sur le i-me thérm. **interpreté** comme "chaleur Q_i entrent le thérmostat $\mathcal{C}_i$.

Charactéristiques: thérmostats **exterieurs, finis** et r**éversibles**

$$I(\mathbf{X},\dot{\mathbf{X}}) \stackrel{def}{=} (\mathbf{X},-\dot{\mathbf{X}}) \qquad \Rightarrow \qquad IS_t \,\equiv\, S_{-t}I$$

Volume de phase *pas conservé* (sauf cas conservatif, équilibre). Signification physique?

Hypothèse Chaotique (HC): *Mouvements sur l'ensemble qui est attrayant d'un système chaotique peuvent être considérés comme hyperboliques (systèmes d'"Anosov").*

$\Rightarrow$ tout observable régulier $F(\mathbf{X},\dot{\mathbf{X}})$ admets moyenne pour toutes $(\mathbf{X},\dot{\mathbf{X}})$ initiales proches d'un ensemble attrayant, *à l'exception de un volume* 0, définissant pourtant une 1-que distribution prob. μ

$$\lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_0^T F(S_t(\mathbf{X},\dot{\mathbf{X}}))\,dt=\int F(\mathbf{Y},\dot{\mathbf{Y}})\,\mu(d\mathbf{Y},d\dot{\mathbf{Y}})$$

μ appellée *distribution SRB.*
Si $\sigma(\mathbf{X},\dot{\mathbf{X}})=-$ *divergence des équations du mouv*, soit σ_+ sa moyenne (*i.e.* son μ-intégrale). Système *dissipatif* si $\sigma_+>0$.

Dès les années '80 $\Rightarrow$ une rélation entre entropie génerée par un syst. stationnaire (hors équil.) et la σ. Mais les deux notions ne sont pas les mêmes.
En effet un simple calcul sur le modèle ci dessus donne

$$\sigma(\dot{\mathbf{X}},\mathbf{X})=\sum_{j>0}\frac{Q_j}{k_BT_j}+\sum_{j>0}\frac{\dot{U}_j}{k_BT_j}\stackrel{def}{=}\varepsilon(\dot{\mathbf{X}},\mathbf{X})+\dot{R}(\mathbf{X})$$

ou ε a interprétation de *taux de product. d'entropie.*

Derivée total additive, $\dot{R}(\mathbf{X})$, *comme* constante additive en équilibre. Ne change pas fluctuations à long terme.
$\Rightarrow$ contraction moyenne $\equiv$ production moyenne d'entropie $\sigma_+ \equiv \varepsilon_+$ et si $\varepsilon_+ \neq 0$ *meme fonction de grandes deviations* $\zeta(p)$ pour

$$p_0 = \frac{1}{\sigma_+ \tau} \int_0^\tau \sigma(S_t(\dot{\mathbf{X}}, \mathbf{X}))dt \qquad \text{et} \qquad p = \frac{1}{\varepsilon_+ \tau} \int_0^\tau \varepsilon(S_t(\dot{\mathbf{X}}, \mathbf{X}))dt$$

ce qui veut dire (*rémarquer* : $\sigma = \varepsilon + \dot{R} \to p_0 = p \pm \frac{\max R}{\varepsilon_+ \tau}$)

$$prob_\mu(p \in \Delta) \overset{\tau \to \infty}{=} e^{\tau \max_{p \in \Delta} \zeta(p) + O(1)}$$

et *la p est mésurable* experimentelment permettant un test de HC car elle + réversibilité $\Rightarrow$ *Théorème de Fluctuation* ([GC95]): c'est à dire pour $p^* \geq 1$.

$$\zeta(-p) = \zeta(p) - p\sigma_+, \qquad \text{for all } |p| < p^*,$$

Autres conséquences:

---

si F est impaire par inversion du temps, *i.e.* $F(\dot{\mathbf{X}},\mathbf{X}) = -F(-\dot{\mathbf{X}},\mathbf{X})$, et si $\varphi(t)$, $t \in (-\frac12\tau, \frac12\tau)$, est un “échantillon” ou “chémin” alors la probabilité que $|F(S_t(\dot{\mathbf{X}},\mathbf{X})-\varphi(t)| < \varepsilon$ pour $t \in (-\frac12\tau, \frac12\tau)$, au meme temps que l'entropie produite soit p, vérifie

$$\frac{P_\mu(|F(S_t(\dot{\mathbf{X}},\mathbf{X})) - \varphi(t)| < \varepsilon,\, p)}{P_\mu(|F(S_t(\dot{\mathbf{X}},\mathbf{X})) + \varphi(-t)| < \varepsilon,\, -p)} \sim e^{\varepsilon + \,p\,\tau}$$

interprétation: “*à renverser la flèche du temps il suffirait de changer signe à la production d'entropie*”, [Ga97].

Et les cas quantique?

impossible à première vue: tout mouvement dans un syst. fini sont quasi periodiques et chaos n'est pas possible. Alors? systèmes infini? oui (Ruelle, Jakšić, Ogata, Pillet ...), stocastiques ? (Kurchan, Cugliandolo ...)

Considérons Fig.1 quand nature quantique des particules dans $\mathcal{C}_0$ n'est pas négligeable. H soit oper. sur $L_2(\mathcal{C}_0^{3N_0})$, Ψ symmétrique ou antisymmétrique,

$$H = -\frac{\hbar^2}{2}\Delta_{\mathbf{X}_0} + U_0(\mathbf{X}_0) + \sum_{j>0}\big(U_{0j}(\mathbf{X}_0,\mathbf{X}_j) + U_j(\mathbf{X}_j) + K_j\big)$$

à spectre $E_n = E_n(\{\mathbf{X}_j\}_{j>0})$, (dépend. de config. des thérm. $\mathbf{X}_j$).

Modèle système-réservoirs:
système dynamique sur l'espace des variables $\big(\Psi,(\{\mathbf{X}_j\},\,\{\dot{\mathbf{X}}_j\})_{j>0}\big)$:
défini par (si $\langle\cdot\rangle_\Psi$ val. moyen dans Ψ)

$$
\begin{aligned}
-i\hbar\dot\Psi(\mathbf{X}_0) &= (H(\{\mathbf{X}_j\}_{j>0})\Psi)(\mathbf{X}_0),\\
\ddot{\mathbf{X}}_j &= -\Big(\partial_j U_j(\mathbf{X}_j)+\langle\partial_j U_j(\mathbf{X}_0,\mathbf{X}_j)\rangle_\Psi\Big)-\alpha_j\dot{\mathbf{X}}_j, \qquad j>0
\end{aligned}
$$

ou les α_j sont définies t.q. $K_j=\frac{3}{2}k_B T_j N_j$, $\Rightarrow$

$$
\alpha_j \stackrel{def}{=} \frac{\langle Q_j\rangle_\Psi-\dot U_j}{2K_j}, \qquad Q_j \stackrel{def}{=} -\dot{\mathbf{X}}_j\cdot\partial_j U_{0j}(\mathbf{X}_0,\mathbf{X}_j)
$$

Evolution maintient $K_j \equiv \frac{1}{2}\dot{\mathbf{X}}_j^2$ constantes exactes $\to$ temperatures T_j des thérm. definies via $K_j = \frac{3}{2}k_B T_j N_j$, (comme cas classique).

Volume formel $\mu_0(\{d\Psi\}) \times \nu(d\mathbf{X}\,d\dot{\mathbf{X}})$ ou

$$\mu_0(d\Psi) \stackrel{def}{=} \Big(\prod_{\mathbf{X}_0} d\Psi(\mathbf{X}_0)\Big)\,\delta\Big(\int_{\mathcal{C}_0} |\Psi(\mathbf{Y})|^2\,d\mathbf{Y} - 1\Big)$$
$$\nu(d\mathbf{X}\,d\dot{\mathbf{X}}) \stackrel{def}{=} \prod_{j>0}\Big(d\mathbf{X}_j\,d\dot{\mathbf{X}}_j\,\delta(\dot{\mathbf{X}}_j^2 - 3N_j k_B T_j)\Big)$$

varie à cause des thérm. (car les fonctions d'onde évoluent unitair.) dont la contractions (*i.e.* divergence) est "la même"

$$\sigma(\Psi,\mathbf{X},\dot{\mathbf{X}}) = \sum_j \frac{Q_j}{k_B T_j} + \dot{R}$$

Les solutions *pas quasi periodiques* et Hypothèse Chaotique a sens: *pourtant la dynamique selectionne une distr. inv.* μ:
une SRB quantique.
Reversibilité implique alors le Théorème de Fluct. pour les chaleurs échangées avec les thérmostats.

Idée: *thérmostats* $\mathcal{C}_j$ *sont objets dont la nature quantique n'est pas importante. Et on imagine que independemment de comment on le realize il devraient produire le meme effet.*

Si on les considère classiques cela veut dire que leur dynamique a lieu sur une échelle de temps plus lente que celle du système $\mathcal{C}_0$.

"Approximation adiabatique" devrait être correcte: $\Rightarrow$ fonctions propres de $H(\mathbf{X}(t))$ évoluent restant fonctions propres (du H dependent du temps) sans changer de nombres quantiques n, alors que le valeurs propres changent avec le temps $E_n(\mathbf{X}(t))$.

Si un seul thérmostat, $K_1 = \frac{3}{2} k_B T_1 \, N_1$, et pas de forces ? État stationnaire est une matrice de densité *équivalente* à Gibbs? comme dans les cas classique?

Si un seul thérmostat, $K_1 = \frac{3}{2} k_B T_1 N_1$, et pas de forces ?
La distribution, qui est une **matrice de densité de Gibbs** avec conditions au bord $\mathbf{X}_1$,

$$\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta E_n} \delta(\Psi - \Psi_n(\mathbf{X}_1)\, e^{i\varphi_n})\, \delta(\dot{\mathbf{X}}_1^2 - 2K_1)\; d\varphi_n\, d\Psi\, d\mathbf{X}_1 d\dot{\mathbf{X}}_1$$

Ψ = fonction d'onde pour $\mathcal{C}_0$ and $(\dot{\mathbf{X}}_1, \mathbf{X}_1)$ positions and vitesses des particules du thérm., $\varphi_n \in [0, 2\pi]$ une phase, $E_n = E_n(\mathbf{X}_1)$ = le n-me niveau de $H(\mathbf{X}_1)$ á autofonction $\Psi_n(\mathbf{X}_1)$ est

invariante dans l'approx. adiab.

Sous évolution $\mathbf{X}_1$ au temps $t > 0$ devient $\mathbf{X}_1 + t\dot{\mathbf{X}}_1 + O(t^2) \Rightarrow$ $E_n(\mathbf{X}_1)$ *et* $d\mathbf{X}_1 d\dot{\mathbf{X}}_1$ *changent.*

$E_n(\mathbf{X}_1)$ change, par théorie perturb., en $E_n + t\, e_n + O(t^2)$ avec

$$e_n \stackrel{def}{=} \langle \dot{\mathbf{X}}_1 \cdot \partial_{\mathbf{X}_1} U_{01} \rangle_{\Psi_n} + \dot{\mathbf{X}}_1 \cdot \partial_{\mathbf{X}_1} U_1 \equiv -\dot{Q}_1 - \dot{U}_1$$

et donc $e^{-\beta E_n(\mathbf{X}_1)}$ devient $e^{-\beta E_n(\mathbf{X}_1) - \beta t\, e_n}$. **Au meme temps** la phase $d\mathbf{X}_1 d\dot{\mathbf{X}}_1$ contracte par $e^{+t\frac{3N_1 e_n}{2K_1}}$. *Pourtant si* β *est choisi égale à* $\beta = \frac{2}{3}\frac{N_1}{K_1} = (k_B T_1)^{-1}$ *la distribution est stationnaire.*

`http://ipparco.roma1.infn.it`