

## Introduction

### Buts de ce chapitre

- Caractériser la stabilité des pièges optiques pour atomes neutres.  
Sous l'effet des fluctuations des forces radiatives, un atome piégé au fond du puits peut s'échapper hors de ce puits. Quelle est la probabilité par unité de temps d'un tel événement ?
- Montrer qu'on peut répondre à une telle question en utilisant les équations cinétiques introduites dans le cours VI et justifiées dans le cours X

### Généralité du problème posé

- Autres exemples de situations physiques où des problèmes analogues se posent
- Désorption d'un atome adsorbé sur une surface. Quelle est la probabilité de désorption par unité de temps ?
  - Vitesse d'une réaction chimique, modélisée comme résultant du passage du système d'une "vallée" de potentiel à une autre "vallée" via un "col"

### Rappels de paramètres physiques importants pour un puits optique (voir cours VI)

- Force moyenne  $\phi(x)$  dérivant du potentiel  $U(x)$  représenté sur la figure 1. La profondeur du puits est  $\Delta E$  ( $\Delta E > 0$ )

$$\phi(x) = - \frac{d}{dx} U(x) \quad (11.1)$$

$$\Delta E = U(B) - U(A) = U(C) - U(A) \quad (11.2)$$

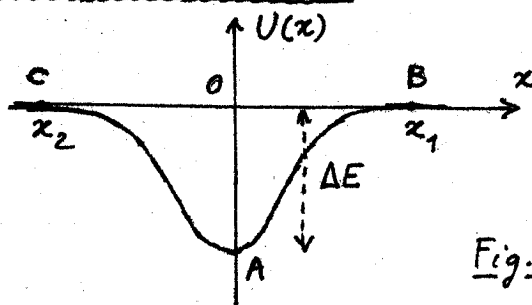


Fig. 1

- Au voisinage du point A (fond du puits en  $x=0$ )

$$U(x) \approx -\Delta E + \frac{1}{2} M \Omega_A^2 x^2 \quad (11.3)$$

$\Omega_A$ : fréquence (angulaire) d'oscillation au fond du puits

- Fluctuations des forces radiatives autour de leur valeur moyenne  $\phi(x)$ , entraînant
  - (i) une friction  $\gamma(x)$
  - (ii) une diffusion d'impulsion au point  $x$ , caractérisée par  $D(x)$ .

On suppose pour simplifier  $D(x)/\gamma(x)$  indépendant de  $x$

$$\frac{D(x)}{M \gamma(x)} = k_B T \quad (11.4)$$

$T$ : température "effective" des atomes dans le puits ( $k_B T$  de l'ordre de  $\hbar \Gamma$ )

$\gamma(x)$  et  $D(x)$  s'annulent à l'extérieur du puits (c-à-d pour  $|x|$  suffisamment grand)

- l'ensemble  $\{x, p\}$  est un ensemble markovien, les "sauts" de chaque variable étant faibles. La densité de probabilité  $P(x, p, t)$  [ou plus explicitement la fonction de Wigner  $W(x, p, t)$ ], obéit à une équation de Fokker-Planck [voir (6.14)]

Solution à l'équilibre

$$P_{st}(x, p) = N \exp \left\{ - \left[ \frac{p^2}{2M} + U(x) \right] / k_B T \right\} \quad (11.5)$$

- Possibilité d'une "hiérarchie" dans la lenteur. Existence de variable superlente comme
 
$$\begin{cases} x & \text{à la limite } \gamma \gg \Omega \text{ (frictions élevées)} \\ E & \text{à la limite } \gamma \ll \Omega \text{ (frictions très faibles)} \end{cases}$$

① Élimination adiabatique de la vitesse [rappels du cours VI]

- Si l'on introduit la densité en  $x$

$$\rho(x, t) = \int dp \, P(x, p, t) \quad (11.6)$$

on montre que  $\rho$  obéit à l'équation de continuité

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x, t) + \frac{\partial}{\partial x} J(x, t) = 0 \quad (11.7)$$

où le courant  $J$  est la somme d'un courant de conduction et d'un courant de diffusion

$$J(x, t) = \mu(x) \phi(x) \rho(x, t) - D(x) \frac{\partial}{\partial x} \rho(x, t) \quad (11.8)$$

$$\mu(x) = \frac{1}{m \gamma(x)} \quad (\text{Mobilité en } x) \quad (11.9)$$

$$D(x) = D(x) / m^2 \gamma^2(x) \quad (\text{Coefficient de diffusion spatiale}) \quad (11.10)$$

- Solution stationnaire ( $\partial \rho / \partial t = 0$ ) et d'équilibre ( $J = 0$ )

$$J(x) = \frac{1}{m \gamma(x)} \left[ \phi(x) \rho(x) - \frac{D(x)}{m \gamma(x)} \frac{d\rho(x)}{dx} \right] = \frac{1}{m \gamma(x)} \left[ -\frac{dU(x)}{dx} \rho(x) - k_B T \frac{d\rho(x)}{dx} \right] = 0 \quad (11.11)$$

$$\hookrightarrow \rho_{eq}(x) = C e^{-U(x)/k_B T} \quad (11.12)$$

- La solution d'équilibre (11.12) n'est pas la seule solution stationnaire possible. On peut envisager des solutions stationnaires ( $\partial \rho / \partial t = 0$ ) mais correspondant à des situations hors d'équilibre ( $J \neq 0$ ). L'équation de continuité (11.7) impose alors, comme  $\partial \rho / \partial t = 0$ , que  $J$  soit indépendant de  $x$  ( $\partial J / \partial x = 0$ ). Une solution stationnaire, mais hors d'équilibre, correspond donc à un courant indépendant de  $x$  et l'équation (11.11) doit alors être remplacée par

$$\frac{d\rho(x)}{dx} + \frac{1}{k_B T} \frac{dU}{dx} \rho(x) = -\frac{m J}{k_B T} \gamma(x) \quad (11.13)$$

où  $J$  est une constante (indépendante de  $x$  et de  $t$ )

② Exemple de situation hors d'équilibre

a) Injection de particules au fond des puits

- Exemple concret de situation hors d'équilibre : on injecte en  $x = 0$  (abscisse du fond A du puits)  $n_0$  particules par unité de temps. L'équation de continuité (11.7) doit être alors remplacée par

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} J = n_0 \delta(x) \quad (11.14)$$

- En régime stationnaire ( $\partial \rho / \partial t = 0$ ), on a alors (voir Fig. 2)

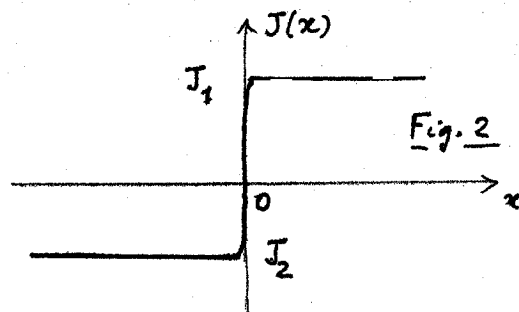
$$\begin{cases} J(x) = J_1 & \text{pour } x > 0 \\ J(x) = J_2 & \text{pour } x < 0 \end{cases} \quad (11.15)$$

où  $J_1$  et  $J_2$  sont des constantes liés par la relation

$$J_1 - J_2 = n_0 \quad (11.16)$$

obtenue en intégrant 11.14 (avec  $\partial \rho / \partial t = 0$ ) entre  $-\epsilon$  et  $+\epsilon$  ( $\epsilon > 0$ )

Physiquement, on comprend bien que l'injection permanente de particules en  $x = 0$  avec un taux  $n_0$  va donner, en régime stationnaire, naissance à 2 courants de particules,  $J_1$  et  $J_2$ , se dirigeant vers la droite et la gauche ( $J_1$  et  $J_2$  de signes opposés), l'équation (11.16) exprimant la conservation du nombre de particules en  $x = 0$ .



- l'équation (11.13) demeure valable pour  $x > 0$  avec  $J = J_1$ , [X1-3] pour  $x < 0$  avec  $J = J_2$ , donc pour  $x$  quelconque avec  $J$  remplacé par la fonction représentée sur la figure 2. On en déduit que

$$\text{En présence d'injection} \quad \begin{cases} dp/dx \text{ est discontinue en } x=0 \\ \rho \text{ est continue en } x=0 \end{cases} \quad (11.17)$$

b) Injection de particules au fond du puits et extraction de celles qui s'en échappent.

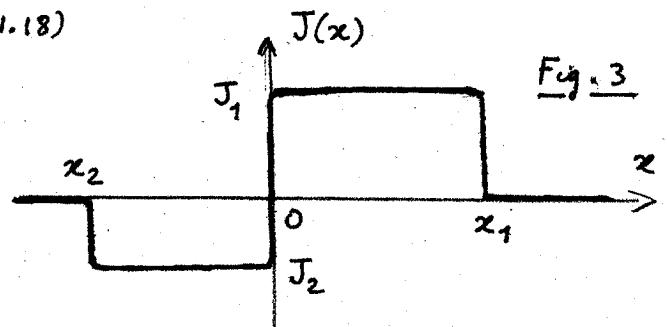
- Supposons maintenant que, de part et d'autre du puits, en 2 points B et C suffisamment éloignés, d'abscisses  $x_1 > 0$  et  $x_2 < 0$  (voir Fig. 1), on enlève toutes les particules arrivant en ces points après avoir été injectées en A.

La traduction mathématique de cette nouvelle situation physique est la suivante. De même qu'en un point d'injection (voir 11.17),  $\rho(x)$  reste continue en un point d'extraction. Comme aucune particule ne passe à droite de  $x_1$  et à gauche de  $x_2$ ,  $\rho(x)$  doit s'annuler dans ces 2 régions, et donc aussi en  $x_1$  et  $x_2$ . La nouvelle distribution stationnaire est donc la solution stationnaire de l'équation (11.14) [avec  $J$  remplacé par (11.8)], correspondant aux conditions aux limites

$$\rho(x_1) = \rho(x_2) = 0 \quad (11.18)$$

- Allure du nouveau courant.

$J$  est, comme  $\rho$ , nul à droite de  $x_1$  et à gauche de  $x_2$  [Fig. 3]. La discontinuité de  $J$  en  $x_1$  traduit l'extraction de  $n_1 = J_1$  particules par unité de temps en  $x_1$ . De même  $n_2 = -J_2$  particules sont extraites par unité de temps en  $x_2$ .



- Allure de la nouvelle densité  $\rho$ .  $\rho$  est continue sur tout l'axe des  $x$ , nulle pour  $x \geq x_1$  et  $x \leq x_2$ . Par contre  $dp/dx$  est discontinue en  $x=0$ ,  $x=x_1$ ,  $x=x_2$ .

c) lien avec le problème physique étudié dans ce chapitre

- Il est clair que, les caractéristiques du puits étant connues [ $U(x)$ ,  $\gamma(x)$ ,  $T$ ], la donnée du taux d'injection  $n_0$  en  $x=0$ , et des points d'extraction  $x_1$  et  $x_2$ , doit permettre de déterminer sans ambiguïté  $J_1$ ,  $J_2$  et la densité stationnaire  $\rho$ . Comme  $\rho$  est connue, on peut alors calculer le nombre total de particules dans le puits

$$N = \int \rho(x) dx \quad (11.19)$$

- Ainsi, parmi les  $N$  particules qui se trouvent dans le puits (on fait très près du fond du puits si  $\Delta E \gg kT$ ),  $n_1 = J_1$  arrivent par unité de temps jusqu'au point  $x_1$ , où elles sont extraites,  $n_2 = -J_2$  au point  $x_2$ . On en déduit que les probabilités par unité de temps de sortie du puits à droite ( $w_1$ ) et à gauche ( $w_2$ )

$$w_1 = \frac{n_1}{N} = \frac{J_1}{N} \quad w_2 = \frac{n_2}{N} = \frac{-J_2}{N} \quad (11.20)$$

- Finalement, on a ramené le problème physique posé à celui de la recherche de la solution stationnaire de l'équation cinétique

(modifié pour tenir compte de l'injection), avec des conditions (X1-4) aux limites fixées par l'extraction. C'est ce qui sera fait dans le § 3.

L'artifice de l'injection en  $x=0$  permet de se ramener à un problème mathématique stationnaire, les particules s'échappant des puits étant en permanence remplacées par des nouvelles qui sont injectées en  $x=0$ .

Il faudra bien sûr examiner ensuite dans quelle mesure les résultats obtenus pour  $w_1$  et  $w_2$  peuvent être considérés comme intrinsèques, c-à-d comme indépendants des mécanismes précis d'injection et d'extraction utilisés dans le modèle mathématique

### ③ Calcul des probabilités de sortie par unité de temps

- Calcul de  $p(x)$  pour  $0 < x \leq x_1$ . La densité  $p(x)$  obéit à une équation du type (11.13), où  $J$  est remplacé par  $J_1$ , qui est pour l'instant inconnue, mais qui sera déterminé plus loin à partir de la continuité de  $p$  en  $x=0$  et de (11.16).

La solution de l'équation différentielle linéaire (11.13) avec second membre, s'obtient aisément en utilisant la méthode de variations de constantes, et s'écrit, compte tenu de la condition aux limites  $p(x_1) = 0$

$$p(x) = - \frac{J_1 M}{k_B T} e^{-U(x)/k_B T} \int_{x_1}^x dx' \gamma(x') e^{U(x')/k_B T} \text{ pour } 0 < x \leq x_1 \quad (11.21)$$

- Un calcul analogue dans la région  $x_2 \leq x < 0$  donne

$$p(x) = - \frac{J_2 M}{k_B T} e^{-U(x)/k_B T} \int_{x_2}^x dx' \gamma(x') e^{U(x')/k_B T} \text{ pour } x_2 \leq x < 0 \quad (11.22)$$

- Ecrivons maintenant que les 2 solutions (11.21) et (11.22) se raccordent en  $x=0$  (continuité de  $p$ ). On obtient, compte tenu de (11.16)

$$\frac{J_1}{\int_{x_2}^0 dx' \gamma(x') e^{U(x')/k_B T}} = \frac{-J_2}{\int_0^{x_1} dx' \gamma(x') e^{U(x')/k_B T}} = \frac{n_0}{\int_{x_2}^{x_1} dx' \gamma(x') e^{U(x')/k_B T}} \quad (11.23)$$

Les 2 équations (11.23) permettant d'exprimer  $J_1$  et  $J_2$  en fonction de  $n_0$  et d'intégrales définies de la fonction

$$f(x') = \gamma(x') e^{U(x')/k_B T} \quad (11.24)$$

- A ce stade du calcul, il est utile de représenter les variations avec  $x'$  de la fonction  $f(x')$  dont les intégrales définies apparaissent en (11.23).

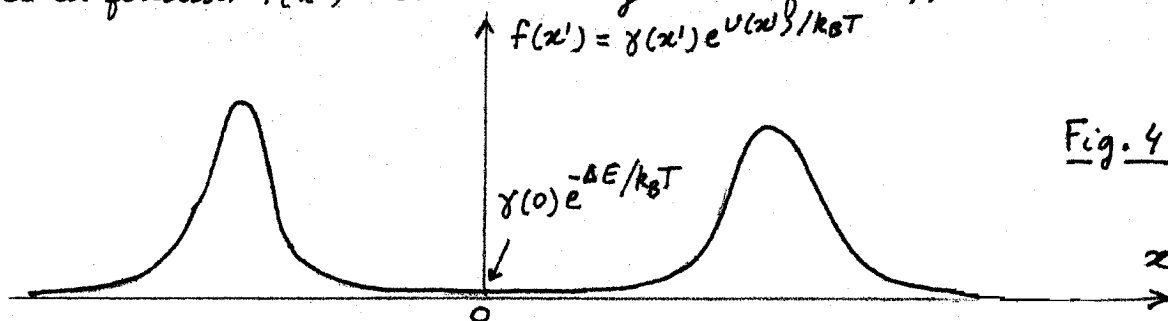


Fig. 4

En  $x'=0$ ,  $U(0) = -\Delta E$ , et  $f(0)$  est égal à  $\gamma(0) e^{-\Delta E/k_B T}$  qui est extrêmement petit si  $\Delta E \gg k_B T$  (puits profond).  $f(x')$  reste très petit tant que  $|U(x')| \gg k_B T$  et ne devient appréciable que lorsqu'on s'approche de la sortie des puits  $|U(x')| \sim k_B T$ . Puis, quand on sort des puits, on a  $U(x') \approx 0$ ,  $e^{U(x')/k_B T} \approx 1$ , et  $f(x')$  reflète alors les

variation de  $\gamma(x')$  qui tend vers zéro quand on s'éloigne suffisamment des bords du puits. Finalement, les variations de  $f(x')$  sont contrôlées par les valeurs de  $\gamma(x')$  dans la 1<sup>ère</sup> couche d'épaisseur  $kT$  quand on rentre dans le puits ( $-kT \leq U(x') \leq 0$ ) et par la décroissance de  $\gamma(x')$  à l'extérieur du puits. [X1-5]

On en conclut que les intégrales figurant dans (11.23) dépendent très peu de  $x_1$  et  $x_2$  si  $|x_1|$  et  $|x_2|$  sont suffisamment grands pour qu'il n'y ait plus de friction. On peut alors remplacer  $x_1$  par  $+\infty$  et  $x_2$  par  $-\infty$  sans changer la valeur des intégrales. Physiquement, les résultats obtenus dépendront très peu de l'extraction, si celle-ci est effectuée suffisamment loin des bords.

D'autre part, si  $\Delta E \gg kT$ , on voit sur la figure 4 que la position exacte de l'injection (que nous avons prise ici en  $x=0$ ) est sans importance pourvu qu'elle ait lieu dans la région où le puits est très profond ( $|U(x')| \gg k_B T$ ), et où par suite la fonction  $f(x')$  est très proche de zéro. Les résultats obtenus seront donc très peu sensibles au mode d'injection, et pourront donc être considérés comme intrinsèques, si le puits est très profond.

$$\Delta E \gg k_B T \quad (11.25)$$

condition que nous supposons désormais réalisée. Physiquement, la condition (11.25) exprime qu'une particule injectée au fond du puits a tout le temps de se thermaliser avant d'avoir une chance de pouvoir s'échapper. L'injection et l'extraction sont des processus indépendants et ne se perturbent pas mutuellement.

- Il reste à calculer le nombre  $N$  de particules dans le puits. Comme  $\Delta E \gg k_B T$ , la densité  $\rho(x)$  est très concentrée autour de  $x=0$ , dans un intervalle de largeur  $\Delta x$  telle que  $U(\Delta x) - U(0) \approx k_B T$ . Pour les valeurs de  $x$  où  $\rho(x)$  est important, les intégrales qui figurent dans (11.21) et (11.22) dépendent très peu de la borne supérieure  $x$  qui peut donc être remplacée par 0 [l'intégrant  $f(x')$  est pratiquement nul dans l'intervalle  $\Delta x$  autour de 0. voir figure 4]. Enfin, dans l'intervalle  $\Delta x$  autour de  $x=0$ ,  $U(x)$  peut être approximé par (11.3), de sorte que finalement, on peut écrire

$$\rho(x) = - \frac{J_2 M}{k_B T} e^{\Delta E/k_B T} e^{-M \Omega_A^2 x^2 / 2 k_B T} \int_{-\infty}^0 dx' \gamma(x') e^{U(x')/k_B T} \quad (11.26)$$

On obtient ainsi

$$N = \int dx \rho(x) = - \frac{J_2}{\Omega_A} \sqrt{\frac{2\pi M}{k_B T}} e^{\Delta E/k_B T} \int_{-\infty}^0 dx' \gamma(x') e^{U(x')/k_B T} \quad (11.27)$$

- En reportant (11.23) [avec  $x_1 = +\infty$ ,  $x_2 = -\infty$ ] et (11.27) dans (11.20), on obtient finalement

$$w_2 = \frac{-J_2}{N} = \frac{\Omega_A e^{-\Delta E/k_B T}}{\sqrt{\frac{2\pi M}{k_B T}} \int_{-\infty}^0 \gamma(x') e^{U(x')/k_B T} dx'} \quad (11.28)$$

$$w_1 = \frac{J_1}{N} = w_2 \frac{J_1}{-J_2} = \frac{\Omega_A e^{-\Delta E/k_B T}}{\sqrt{\frac{2\pi M}{k_B T}} \int_0^{\infty} \gamma(x') e^{U(x')/k_B T} dx'} \quad (11.29)$$

#### ④ - Discussion physique

- Le point le plus important est la variation en  $e^{-\Delta E/k_B T}$ . La profondeur du puits apparaît comme une "énergie d'activation" que les fluctuations doivent fournir à la particule pour lui permettre de s'échapper. Comme

$\Delta E \gg k_B T$ ,  $w_1$  et  $w_2$  sont très petits.

XI-6

- $w_1$  et  $w_2$  sont proportionnels à la fréquence d'oscillation  $\Omega_A$  de la particule dans le puits.

On pourrait être tenté d'interpréter la quantité  $\Omega_A e^{-\Delta E/k_B T}$  de la façon suivante : la particule fait  $\Omega_A$  allers et retours par seconde entre les 2 parois du puits ; à chaque fois qu'elle arrive sur une paroi, elle a une probabilité  $e^{-\Delta E/k_B T}$  de s'échapper, d'où une probabilité par unité de temps en  $\Omega_A e^{-\Delta E/k_B T}$ . En fait, ce raisonnement n'est pas correct. Le facteur  $\Omega_A$  apparaît dans l'intégration de (11.26) sur  $x$ . Il est purement statistique et ne résulte pas de considérations de cinétique.

- $w_1$  et  $w_2$  sont inversement proportionnels à la friction  $\gamma$  et tendent donc vers 0 si  $\gamma \rightarrow \infty$ .
- Interprétation des dénominateurs de (11.28) et (11.29) qui sont sans dimensions. Soit  $L$  la largeur en  $x$  des pics de la figure 4, c'est la largeur de la zone qui contrôle les variations de  $f(x)$  donné en (11.29).  $L$  est de l'ordre d'une fraction de la largeur en  $x$  du puits. L'intégrale sur  $x'$  est de l'ordre de  $\gamma L$ . Quant au facteur  $\sqrt{2\pi M/k_B T}$  il est de l'ordre l'inverse de la vitesse moyenne  $\bar{v}$  d'une particule de masse  $M$  à la température  $T$ . Finalement, ces dénominateurs sont de l'ordre de  $\gamma L \bar{v}^{-1}$ . Or  $L \bar{v}^{-1}$  est le temps mis par la particule à parcourir à la vitesse thermique  $\bar{v}$  la longueur  $L$ , et est donc de l'ordre de la période d'oscillation  $\Omega_A^{-1}$  dans le puits. Les dénominateurs de (11.28) et (11.29) sont donc de l'ordre de  $\gamma/\Omega_A$ , c-à-d très grands devant 1 à la limite des frictions élevées considérée dans ce § A. Finalement,  $w_1$  et  $w_2$  sont petits devant  $\Omega_A e^{-\Delta E/k_B T}$ .
- Si le puits est symétrique, les probabilités de sortie à droite  $w_1$  et à gauche  $w_2$  sont égales.

## ⑤ Etude d'autres formes de potentiel

### a) Atome adsorbé sur une surface (Fig. 5)

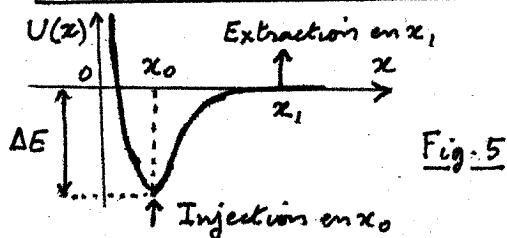


Fig. 5

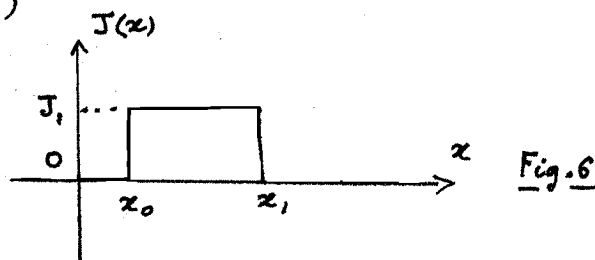


Fig. 6

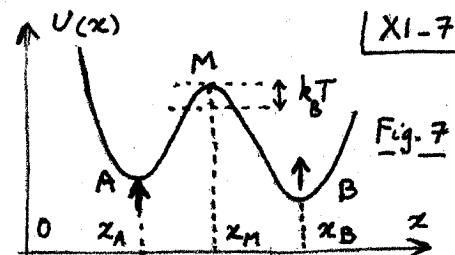
L'injection de particules au fond du puits en  $x_0$  ne donne plus de courant vers la gauche  $J_2$  comme dans le cas précédent. En effet, les particules qui, après avoir été injectées, vont vers la gauche sont obligées de rebrousser chemin (max de potentiel infranchissable à gauche) de sorte qu'en régime stationnaire  $J=0$  à gauche de  $x_0$ , égal à une constante  $J_1$  entre  $x_0$  et l'abscisse  $x_1$  du point d'extraction, nul après  $x_1$  (Fig. 6).

La densité  $\rho(x)$  est la densité d'équilibre entre 0 et  $x_0$  ( $J=0$ ), la solution de (11.13) entre  $x_0$  et  $x_1$  qui s'annule en  $x_1$ , nulle après  $x_1$ . Le calcul de la probabilité de désorption par unité de temps,  $w$ , est tout à fait analogue à celui du § 4, et on trouve

$$w = \frac{\Omega e^{-\Delta E/k_B T}}{\sqrt{\frac{2\pi M}{k_B T}} \int_{x_0}^{\infty} \gamma(x') e^{U(x')/k_B T} dx'} \quad (11.30)$$

## b) Réaction chimique

- Injection de particules en  $x_A$  - Extraction en  $x_B$
- Comme dans l'exemple précédent, le courant  $J$  est nul à gauche de  $x_A$  (mur infranchissable à gauche). Il est constant entre  $x_A$  et  $x_B$ , nul après  $x_B$



- L'intégrale de  $f(x') = \gamma(x') e^{U(x')/k_B T}$  entre  $x_A$  et  $x_B$  est contrôlée par une couche d'épaisseur  $k_B T$  au voisinage du sommet M de la barrière. Cette région est la région critique pour déterminer la valeur de la probabilité de passage par unité de temps  $w_{A \rightarrow B}$  qu'on trouve égale à

$$w_{A \rightarrow B} = \frac{\Omega_A e^{U_A/k_B T}}{\sqrt{\frac{2\pi M}{k_B T}} \int_{x_A}^{x_B} \gamma(x') e^{U(x')/k_B T} dx'} \quad (11.31)$$

- Comme, seule, une toute petite région de  $x'$  autour de  $x_M$  contribue à l'intégrale de (11.31), on peut approximer  $U(x')$  par  $U_M - \frac{1}{2} M \Omega_M^2 (x' - x_M)^2$ , remplacer  $\gamma(x')$  par une constante  $\gamma_M = \gamma(x_M)$ , ce qui donne

$$w_{A \rightarrow B} = \frac{\Omega_A}{2\pi} \frac{\Omega_M}{\gamma_M} e^{-(U_M - U_A)/k_B T} \quad (11.32)$$

On retrouve bien  $\Omega_A e^{-\Delta E/k_B T}$  (où  $\Delta E = U_M - U_A$ ), divisé par un nombre sans dimensions,  $\gamma_M/\Omega_M$ , très grand devant 1 pour des frictions élevées.

## B. Limite des frictions faibles ( $\gamma \ll \Omega$ )

### ① Equations d'évolution de la fonction de distribution de l'énergie (voir cours VI) § 7

- Revenons au puits de potentiel de la figure 1. A la limite des frictions faibles ( $\gamma \ll \Omega$ ), la particule effectue de nombreuses oscillations entre les parois du puits pendant le temps  $\gamma^{-1}$ . Nous avons vu au cours VI (§ 7) que la fonction de distribution de l'énergie  $E = \frac{p^2}{2m} + U(x)$  de la particule, ou, ce qui revient au même, de l'action  $S$ , reliée à  $E$  par

$$\frac{dS}{dE} = \Theta(E) = \frac{2\pi}{\Omega(E)} \quad (11.33)$$

(où  $\Theta$  et  $\Omega$  sont la période et la fréquence angulaire de l'oscillation), aboutit à une équation de Fokker-Planck

$$\frac{\partial g}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial S} = \gamma \frac{\partial}{\partial S} \left( S g + k_B T S \frac{\partial g}{\partial E} \right) \quad (11.34)$$

où  $g$  est la densité,  $J$  le courant (On a supposé  $\gamma$  indépendant de  $S$ ).

- Une solution stationnaire et d'équilibre correspond à  $\partial g/\partial t = 0$ ,  $J = 0$ , ce qui donne

$$g_{eq} = C e^{-E/k_B T} \quad (11.35)$$

- Une solution stationnaire mais hors d'équilibre correspond à  $\partial g/\partial t = 0$ ,  $J = \text{Constante}$  (indépendante de  $E$  ou  $S$ ), ce qui donne, compte tenu de (11.34):

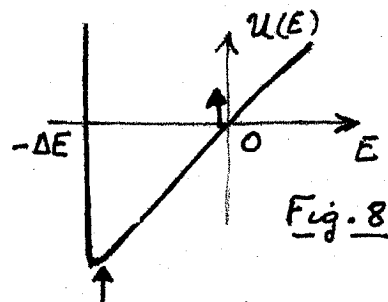
$$\frac{dg(E)}{dE} + \frac{1}{k_B T} g(E) = \frac{-J}{k_B T} \frac{1}{S(E)} \quad (11.36)$$

### ② Calcul de la probabilité de sortie des puits

- Formellement, l'équation (11.36) est très analogue à (11.13). On peut assimiler  $E$  à la "position" d'une particule fictive évoluant dans le "potentiel"  $U(E) = E$  [le  $\frac{dU}{dx}$  de (11.13) est en effet remplacé par  $\frac{dU}{dE} = 1$  dans (11.36)]. Comme  $E = \frac{p^2}{2m} + U(x)$  ne peut descendre au-dessous de  $U_A = -\Delta E$  (vraie particule immobile en A dans le vrai puits  $U(x)$ ),

il faut compléter le "potentiel"  $U(E)$  par un mur en  $E = -\Delta E = U_A$  |X1-8  
 infranchissable à gauche (Fig. 8)

- Le problème de la sortie du puits peut alors être posé en ces termes : on injecte des particules en  $-\Delta E + E$  (juste à droite du mur de la figure 8) et on les extrait en  $0 - E'$  (juste avant l'énergie 0).



Le courant est nul à gauche de  $-\Delta E + E$  (mur infranchissable à gauche), courant entre  $-\Delta E + E$  et  $0 - E'$ , nul à droite de  $0 - E'$

- Intégrons alors (11.36) avec la condition aux limites  $g(0 - E') = 0$ . Il vient

$$g(E) = \frac{-J}{\gamma k_B T} e^{-E/k_B T} \int_{0-E'}^E dE' \frac{e^{E'/k_B T}}{S(E')} \quad (11.37)$$

L'intégrale figurant dans (11.37) est contrôlée par une couche de largeur  $k_B T$  au voisinage de 0 ( $-k_B T \lesssim E' < 0$ ). Pour l'évaluer, nous remplaçons  $1/S(E')$  par  $1/S_0$  (en admettant que  $S(E')$  varie peu autour de  $S_0$  dans cet intervalle), ce qui permet de sortir  $\frac{1}{S_0}$ . A partir de  $g(E)$ , on peut ensuite calculer le nombre total  $N$  de particules dans le puits, contrôlé par la valeur de  $g(E)$  dans l'intervalle  $-\Delta E < E' \lesssim -\Delta E + k_B T$  (ce qui permet de remplacer la borne supérieure de l'intégrale de 11.37 par  $-\infty$  puisque  $\Delta E \gg k_B T$ ). On obtient ainsi

$$N = \int g(E) dS = \int g(E) dE \frac{dS}{dE} \approx \frac{2\pi}{\Omega_A} \int g(E) dE = \frac{2\pi}{\Omega_A} \frac{J k_B T}{\gamma} e^{\Delta E/k_B T} \frac{1}{S_0} \quad (11.38)$$

Finalement, la probabilité totale de sortie (à droite et à gauche) par unité de temps vaut

$$W = \frac{J}{N} = \frac{\gamma S_0}{k_B T} \frac{\Omega}{2\pi} e^{-\Delta E/k_B T} \quad (11.38)$$

### ③ Discussion physique - Critique du modèle

- Pour interpréter le facteur  $\gamma S_0/k_B T$  multipliant la quantité  $\Omega e^{-\Delta E/k_B T}/2\pi$  déjà rencontré plus haut, intégrons (11.33) entre 0 et  $\Delta E$ . On trouve :

$$S_0 \approx \Delta E \Theta_0 \quad (11.39)$$

où  $\Theta_0$  est une période moyenne d'oscillation dans le puits. Par ailleurs, une particule oscillant près du bord supérieur du puits a une énergie cinétique de l'ordre de  $\Delta E$  et perd donc par friction une énergie de l'ordre de  $\gamma \Delta E$  par unité de temps. On en déduit que  $\gamma S_0 \approx \gamma \Delta E \Theta_0$  est de l'ordre de l'énergie perdue par friction au cours d'un aller et retour de la particule. On peut donc réécrire (11.38) sous la forme

$$W = \frac{SE_{\text{perdue par aller et retour}}}{k_B T} \frac{\Omega}{2\pi} e^{-\Delta E/k_B T} \quad (11.40)$$

- L'équation de Fokker-Planck (11.34) que nous avons utilisée pour établir (11.38) ou (11.40) suppose que  $E$  est une variable superlente, pouvant être considérée comme markovienne et à faibles sauts sur des échelles de temps longues devant  $\Omega^{-1}$ . Le changement d'énergie  $SE$  par aller et retour doit donc pouvoir être considéré comme très petit devant toutes les autres énergies caractéristiques du problème. Or l'intervalle d'énergie qui contrôle l'intégrale de (11.37), et par suite  $W$ , est de l'ordre de  $k_B T$ . Pour que (11.38) ait un sens, il faut donc que

$$SE_{\text{perdue par aller et retour}} \ll k_B T \quad (11.41)$$

Nous verrons dans le § C suivant ce qui se passe dans l'autre cas limite  $SE \gg k_B T$ .

- Le modèle utilisé dans le § B est plus grossier et plus critiquable que celui du § A. Pour pouvoir mener les calculs jusqu'au bout, des approximations grossières ont été faites :  $\gamma$  indépendant de  $x$  et  $E$ ,  $S(E')$  variant peu avec  $E'$  au voisinage de  $E' = 0$ . De plus, pour certaines formes de puits, la période d'oscillation peut

diverger quand  $E$  tend vers 0 par valeurs inférieures et la condition  $\gamma \ll \Omega$  n'est plus satisfaite. Enfin, la signification physique d'une extraction de particules à l'énergie  $0-E'$  n'est pas aussi claire que celle du § A où les particules étaient extraites loin des bords du puits. En fait, toutes ces difficultés sont liées au fait que l'équation de Fokker-Planck (11.34) est beaucoup plus critique au bord du puits qu'au fond, alors que la probabilité de sortie est contrôlée par ce qui se passe au bord.

Une méthode plus valable pour étudier la limite  $\gamma \ll \Omega$  (et même des situations où  $x$  et  $p$  ne sont plus markoviens!) consiste à utiliser le principe du bilan détaillé qui permet de relier la probabilité de sortie à la probabilité de capture d'une particule arrivant de l'extérieur. Il est possible alors d'établir (11.40) de manière plus convaincante [cf référence 3]. Nous n'exposerons pas ici une telle méthode car le problème des puits radiatifs relève plus du cas  $\gamma \gg \Omega$  que du cas  $\gamma \ll \Omega$ .

## C - Probabilités "absolues"

### ① Calcul des probabilités "absolues" de sortie par unité de temps

- Considérons la distribution d'équilibre donnée en (11.5). Si  $\Delta E \gg k_B T$ , elle est concentrée près de  $x=0$ . Par intégration sur  $x$  et  $p$  et utilisation de (11.3), on obtient le nombre  $N$  de particules piégées dans le puits

$$N = \iint dx dp P_{eq}(x, p) = N k_B T \frac{2\pi}{\Omega_A} e^{\Delta E/k_B T} \quad (11.42)$$

- Plaçons nous maintenant à la sortie du puits, en un point comme B, d'abscisse  $x$ , où  $V(x)=0$ , et où par suite  $e^{-U(x)/k_B T} = 1$ , et calculons le courant  $J_{\rightarrow}$  des particules qui vont vers la droite

$$J_{\rightarrow} = \int_0^{\infty} dp \frac{p}{M} P_{eq}(x=x, p) = N k_B T \quad (11.43)$$

Un calcul analogue peut être fait au point C et donne la même valeur pour le courant  $J_{\leftarrow}$  des particules allant vers la gauche

- Par définition, la probabilité absolue de sortie par unité de temps vaut

$$W_{\text{absolue}} = \frac{J_{\rightarrow}}{N} = -\frac{J_{\leftarrow}}{N} = \frac{\Omega_A}{2\pi} e^{-\Delta E/k_B T} \quad (11.44)$$

### ② Différences entre la probabilité absolue et les probabilités réelles

#### a) La probabilité absolue est une borne supérieure de la probabilité réelle

- Le courant  $J_{\rightarrow}$ , calculé en (11.43), ne représente pas en fait le courant des seules particules initialement piégées et en train de s'échapper vers la droite. Il contient en plus la contribution de particules arrivant vers le puits à partir de la droite, et rebroussant chemin avant d'avoir pu être piégées

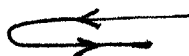


Fig. 9

$J_{\rightarrow}$  surestime donc le courant de sortie des particules piégées et, par suite

$$W_{\text{absolue}} \geq W_{\text{réelle}} \quad (11.45)$$

$W_{\text{absolue}}$  est égale à  $W_{\text{réelle}}$  si toute particule arrivant dans le puits est piégée à coup sûr. Il n'y a plus alors de particules rebroussant chemin comme sur la figure 9.

## b) Limite des frictions faibles ( $\gamma \ll \Omega$ )

XI-10

Considérons le problème de l'adsorption (Fig. 5). Une particule arrivante de la droite rebondit sur le mur de gauche et perd au cours de l'aller retour l'énergie  $\delta E \approx \gamma \Delta E \Omega^{-1}$  (voir § B.3). Si  $\delta E \gg k_B T$ , c.-à-d. si  $\gamma \gg \Omega k_B T / \Delta E$ , la particule a perdu trop d'énergie (elle a quitté la zone critique d'épaisseur  $k_B T$ ) pour pouvoir repartir tout de suite à droite. On peut considérer qu'elle a été piégée, de sorte que  $W_{\text{réelle}} = W_{\text{absolue}}$ . Par contre si  $\delta E \ll k_B T$ , la particule peut repartir tout de suite et il faut utiliser (11.40). Finalement

$$\Omega \frac{k_B T}{\Delta E} \ll \gamma \ll \Omega \rightarrow W_{\text{réelle}} = W_{\text{absolue}} \quad (11.46)$$

$$\gamma \ll \Omega \frac{k_B T}{\Delta E} \rightarrow W_{\text{réelle}} = W_{\text{absolue}} \frac{\delta E}{k_B T} \ll W_{\text{absolue}} \quad (11.47)$$

## c) Limite des frictions fortes ( $\gamma \gg \Omega$ )

Reprenons le problème de la réaction chimique (Fig. 7), et considérons une particule au sommet M du col arrivante de la droite (Fig. 10)

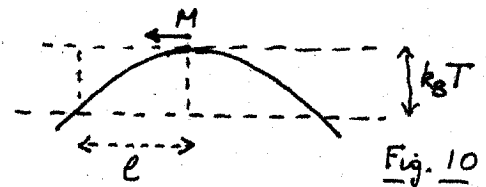


Fig. 10

Si la particule parcourt une distance  $l$  vers la gauche avant de rebrousser chemin, alors elle aura quitté la zone critique d'épaisseur  $k_B T$  au voisinage du col, et on pourra considérer qu'elle est piégée car il lui sera très difficile de repartir tout de suite le col. Si  $\Omega_M$  est la courbure du potentiel en M, on a  $M \Omega_M^2 l^2 \approx k_B T$  et donc

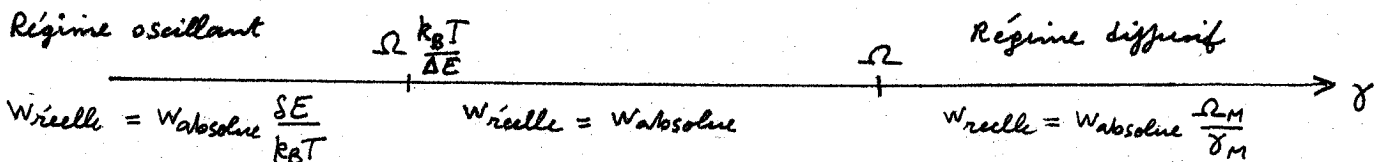
$$l \approx \frac{1}{\Omega_M} \sqrt{\frac{k_B T}{M}} \quad (11.48)$$

Or, la vitesse de la particule change de signe au bout d'un temps  $\gamma^{-1}$  et elle parcourt, pendant ce temps, à la vitesse thermique  $\bar{v} = \sqrt{k_B T / M}$  une distance

$$\delta x = \bar{v} \gamma^{-1} = \frac{1}{\gamma} \sqrt{\frac{k_B T}{M}} \quad (11.49)$$

Comme  $\gamma \gg \Omega_M$ , on voit que  $\delta x \approx l \frac{\Omega_M}{\gamma} \ll l$ . La particule a donc tout le temps de rebrousser chemin avant d'être piégée. Son comportement est le comportement diffusif étudié au § A et  $W_{\text{réelle}} \ll W_{\text{absolue}}$

### Récapitulation



### Références

- (1) H.A. KRAMERS, *Physica*, 7, 284 (1940)
- (2) N.G. VAN KAMPEN, "Stochastic processes in physics and chemistry" North Holland, 1981
- (3) P. NOZIERES, Cours sur le mouvement brownien, Grenoble 1979
- (4) G. ICHÉ, P. NOZIERES, *Journal de Physique* 37, 1313 (1976)