FIP — ENS Année 2012–2013

Physique Statistique hors équilibre et transitions de phase

Devoir maison : Problème de coagulation

Avril 2013

Le but de ce problème est d'étudier quelques cas de l'équation de Smoluchowski pour la coagulation. On commencera par quelques généralités sur le réseau d'Erdös Renyi puis on traitera deux cas particuliers qui conduisent à des comportements très différents.

1 Réseau d'Erdös Renyi

On considère un système de N sites. Pour chacune des $\binom{N}{2}$ paires de sites, on suppose qu'il y a une probabilité p/N que les deux sites de la paire soient reliés directement.

1) On appelle b_k la probabilité qu'un site donné soit relié directement à exactement k autres sites. Calculer b_k pour tout N puis dans la limite $N \to \infty$.
2) Les sites reliés entre eux définissent des amas. On pose c_k la densité d'amas de taille k. (C'est-à-dire : il y a en moyenne Nc_k amas de taille k dans le système et chaque site a une probabilité kc_k d'être dans un amas de taille k.) Calculer c_1, c_2 et c_3 dans la limite $N \to \infty$.
3) Montrer que dans la limite N grand les c_k vérifient :

$$\frac{\mathrm{d}c_k}{\mathrm{d}p} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} ijc_ic_j - kc_k. \tag{1}$$

4) Dans la limite N grand, on appelle $Q_\infty(p)$ la fraction des sites présents dans l'amas de taille infinie du système. En écrivant la probabilité pour qu'un site appartienne à l'amas infini, déduire une équation satisfaite par $Q_\infty(p)$. Montrer que $Q_\infty(p) = 0$ si p est plus petit qu'un certain seuil de percolation p_c que l'on calculera, et donner le comportement de $Q_\infty(p)$ pour $p - p_c$ petit.

2 Équations de Smoluchowski (1916)

Généralités

On considère un système de polymères (linéaires ou réticulés) et on appelle « taille du polymère » le nombre de monomères qui le composent. À l'instant t, il y a $Nc_i(t)$ polymères taille i. On suppose que pendant un temps $\mathrm{d}t$, deux polymères de tailles i et j ont une probabilité $R_{ij}\mathrm{d}t/N$ de réagir pour former un polymère de taille $i + j$.

1) Montrer que si on néglige les fluctuations (N grand) :

$$\frac{\mathrm{d}c_k}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} R_{ij}c_ic_j - c_k \sum_i R_{ik}c_i \qquad \text{(équation de Smoluchowski)} \tag{2}$$

2) On définit le moments d'ordre n de la masse des amas par $M_n = \sum_i i^n c_i$. Physiquement, à quoi correspondent NM_0, NM_1 et M_2 ? (Indice : M_2 est une sorte de taille moyenne, mais il faut le formuler de manière *précise*.) Sans faire de calcul, que peut-on dire *a priori* sur leur évolution temporelle ?
3) Montrer que les moments vérifient :

$$\frac{\mathrm{d}M_n}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{2} \sum_{ij} \left[(i+j)^n - i^n - j^n\right] c_ic_jR_{ij}. \tag{3}$$

Études de cas particuliers

On suppose que chaque monomère a un certain nombre de sites actifs. Quand des molécules interagissent, elles s'accrochent par deux de leurs sites actifs (un pour chaque molécule) qui sont alors désactivés. On suppose que pendant chaque dt, chaque paire de sites encore actifs dans des molécules différentes a une probabilité dt/N de s'accrocher.

On suppose qu'à l'instant initial il n'y a que des monomères dans le système, c'est-à-dire

$$c_1(0) = 1, \qquad c_k(0) = 0 \text{ pour } k \neq 1 \tag{4}$$

Premier cas

On suppose que les monomères ont chacun **deux sites actifs**. Les molécules sont alors des polymères linéaires qui ne réagissent que par leurs deux extrémités.

4) Montrer dans ce cas que $R_{ij} = 4$, indépendamment de i et de j.
5) Calculer $M_0(t)$, $M_1(t)$ et $M_2(t)$.
6) Calculer les solution $c_1(t)$, $c_2(t)$ et $c_3(t)$ de l'équation de Smoluchowski (2).
7) Trouver la formule générale de $c_k(t)$.
8) Montrer que pour k et t grands $c_k(t)$ prend une forme d'échelle

$$c_k(t) = t^{-x} F(k/t^y) \tag{5}$$

et calculer x, y et F.

Deuxième cas

On suppose maintenant que les monomères ont chacun **trois sites actifs**. Les polymères ne sont plus linéaires.

9) Calculer le nombre de centres réactifs d'un polymère composé de i monomères. En déduire R_{ij}.
10) En supposant que $M_1(t) = 1$, calculer $M_0(t)$. Ce résultat est-il acceptable ? Que se passe-t-il ? Redonner l'interprétation physique de $M_1(t)$.
11) Calculer la « taille moyenne » $M_2(t)$. À quelle valeur du temps une transition se produit-elle ?

3 Retour sur le réseau d'Erdös Renyi

On considère à nouveau le réseau de la première partie, et en particulier l'équation (1).

1) Calculer, pour p plus petit qu'une certaine valeur que l'on précisera, les moments $M_0(p)$, $M_1(p)$, $M_2(p)$ et $M_3(p)$ où, comme dans la partie 2), $M_n = \sum k^n c_k$.
2) Montrer que la fonction génératrice

$$\psi(y, p) = \sum_k k c_k(p) e^{yk} \tag{6}$$

vérifie

$$\frac{\partial \psi}{\partial p} = (\psi - 1)\frac{\partial \psi}{\partial y} \tag{7}$$

et donner la valeur de $\psi(y, 0)$.

3) On résout cette équation par la méthode des caractéristiques : on cherche des lignes $y = y_p$ telles que $p \mapsto \psi(y_p, p)$ soit constante. Montrer que $y_p = y_0 + (1 - e^{y_0})p$ et donner la valeur de $\psi(y_p, p)$ en fonction de y_0.
4) Si y_0 est changé en $y_0 + \epsilon$, comment est modifié y_p ? En déduire une expression en fonction de ψ et de t de $\partial\psi/\partial x$, puis de $\partial\psi/\partial t$.
5) Montrer que pour chaque p il existe un $y_\mathrm{c}(p)$ que l'on calculera tel que la fonction $\psi(y, p)$ devient singulière en $y = y_\mathrm{c}(p)$.
6) En déduire le comportement des $c_k(p)$ pour k grand.