

1. Variables aléatoires. Théorème de la limite centrale

1. Définition

Une variable *aléatoire*¹ est un nombre $X(\zeta)$ associé à chaque résultat ζ d'une expérience : en ce sens, c'est une fonction dont le domaine de définition est l'ensemble des résultats de l'expérience. Pour définir une variable aléatoire, il faut spécifier, d'une part, l'ensemble des valeurs possibles, appelé *domaine des états* ou *ensemble des états*, et, d'autre part, la distribution de probabilité sur cet ensemble.

L'ensemble des valeurs possibles peut être soit *discret*, soit *continu* sur un intervalle donné. Il peut également être, pour partie discret, pour partie continu. Par ailleurs, l'ensemble des états peut être *multidimensionnel*. La variable aléatoire est alors écrite vectoriellement \mathbf{X} .

Dans le cas réel unidimensionnel, la distribution de probabilité d'une variable aléatoire X est donnée par une fonction $p(x)$ non négative²,

$$p(x) \geq 0, \quad (1.1)$$

et normalisée, c'est-à-dire telle que

$$\int_{-\infty}^{\infty} p(x) dx = 1. \quad (1.2)$$

La probabilité pour que la variable aléatoire X prenne une valeur comprise entre x et $x + dx$ est égale à $p(x) dx$. La fonction $p(x)$ caractérisant la distribution de probabilité est généralement appelée *densité de probabilité*³. Il convient de noter qu'en physique une densité de probabilité est en général une quantité dimensionnée : ses dimensions sont inverses de celles de la grandeur X .

Le cas d'une variable pouvant prendre des valeurs discrètes peut se traiter de la même manière en introduisant des fonctions delta dans la densité de probabilité.

¹ On dit également variable *stochastique* : les deux mots sont synonymes.

² Une *réalisation*, ou valeur possible, de X est désignée ici par x . La lettre majuscule désigne donc la variable aléatoire, la lettre minuscule l'une de ses réalisations. Lorsqu'il n'y aura pas de confusion possible entre ces deux notions, nous emploierons une notation unique.

³ Nous la noterons parfois pour plus de clarté $p_X(x)$.

Par exemple, si une variable aléatoire prend les valeurs discrètes x_1, x_2, \dots avec les probabilités p_1, p_2, \dots , on peut formellement la décrire comme une variable aléatoire continue avec la densité de probabilité

$$p(x) = \sum_i p_i \delta(x - x_i), \quad p_i \geq 0, \quad \sum_i p_i = 1. \quad (1.3)$$

À une dimension, on utilise parfois une autre description de la distribution de probabilité. Au lieu de la densité de probabilité $p(x)$, on introduit la *fonction de distribution* $P(x)$, définie comme la probabilité totale pour que la variable aléatoire X prenne une valeur inférieure ou égale à x . La fonction de distribution s'écrit donc comme l'intégrale

$$P(x) = \int_{-\infty}^x p(x') dx'. \quad (1.4)$$

2. Moments et fonction caractéristique

2.1. Moments

La *moyenne* – ou *espérance mathématique* – d'une fonction quelconque $f(X)$ définie sur l'espace d'états considéré est définie par

$$\langle f(X) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) p(x) dx, \quad (2.1)$$

à condition que l'intégrale existe.

En particulier, $\langle X^m \rangle = \mu_m$ est le *moment* d'ordre m de X . Le premier moment $\mu_1 = \langle X \rangle$ est la *moyenne* de X . La quantité

$$\sigma^2 = \langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle = \mu_2 - \mu_1^2 \quad (2.2)$$

est appelée la *variance* ou *dispersion* de X . C'est le carré de la *déviatoin standard* ou *écart quadratique moyen* $\Delta X = \sigma$, qui a les mêmes dimensions que la moyenne $\langle X \rangle$. L'écart quadratique moyen σ détermine la largeur effective de la distribution $p(x)$. La variance σ^2 est non négative ; elle ne s'annule que si la variable X est certaine. Les deux premiers moments sont les caractéristiques les plus importantes d'une distribution de probabilité.

Si $p(x)$ ne décroît pas suffisamment vite lorsque x tend vers l'infini, certains des moments peuvent ne pas être définis. Un cas extrême en est fourni par la *densité de probabilité de Cauchy* ou *loi lorentzienne*,

$$p(x) = \frac{a}{\pi} \frac{1}{(x - x_0)^2 + a^2}, \quad a > 0, \quad -\infty < x < \infty, \quad (2.3)$$

dont tous les moments divergent. On peut toutefois définir μ_1 par symétrie en posant $\mu_1 = x_0$. Les autres moments de la loi de Cauchy, et donc en particulier sa variance, sont tous infinis.

2.2. Fonction caractéristique

La *fonction caractéristique* d'une variable aléatoire X est définie par

$$G(k) = \langle e^{ikX} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} p(x) dx. \quad (2.4)$$

Elle existe pour tout k réel et possède les propriétés :

$$G(k=0) = 1, \quad |G(k)| \leq 1. \quad (2.5)$$

La définition (2.4) montre que $G(k)$ est la transformée de Fourier de $p(x)$. Par suite, inversement, on a

$$p(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ikx} G(k) dk. \quad (2.6)$$

La fonction caractéristique est aussi la *fonction génératrice des moments*, en ce sens que les coefficients de son développement en série de Taylor de k sont les moments μ_m :

$$G(k) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(ik)^m}{m!} \mu_m. \quad (2.7)$$

Les dérivées de $G(k)$ en $k=0$ existent donc jusqu'au même ordre que les moments.

La fonction caractéristique $G(k)$ existe même lorsque les moments ne sont pas définis. Par exemple, la loi de Cauchy citée plus haut n'a pas de moments, mais sa fonction caractéristique est

$$G(k) = \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{ikx}}{(x-x_0)^2 + a^2} dx = e^{-a|k|+ikx_0}. \quad (2.8)$$

L'expression de droite n'est pas différentiable en k pour $k=0$, ce qui correspond au fait que les moments n'existent pas.

3. Distributions à plusieurs variables

3.1. Distribution conjointe, distributions marginales, distributions conditionnelles

Lorsque plusieurs variables aléatoires entrent en jeu – ce qui est par exemple le cas lorsque l'on considère une variable aléatoire multidimensionnelle, il est nécessaire d'introduire plusieurs types de distributions de probabilité.

- Soit donc \mathbf{X} une variable aléatoire à n dimensions. Elle possède n composantes X_1, X_2, \dots, X_n . Sa densité de probabilité $p_n(x_1, x_2, \dots, x_n)$ est appelée *densité de probabilité conjointe* des n variables X_1, X_2, \dots, X_n .

• Considérons un sous-ensemble de $s < n$ variables pertinentes X_1, X_2, \dots, X_s . La densité de probabilité de ces s variables, indépendamment des valeurs prises par les variables non pertinentes X_{s+1}, \dots, X_n , est obtenue en intégrant sur ces dernières :

$$p_s(x_1, \dots, x_s) = \int p_n(x_1, \dots, x_s, x_{s+1}, \dots, x_n) dx_{s+1} \dots dx_n. \quad (3.1)$$

Cette distribution est appelée *distribution marginale* des s variables pertinentes.

• Attribuons maintenant des valeurs fixées aux $n - s$ variables X_{s+1}, \dots, X_n et considérons la distribution de probabilité conjointe des s variables restantes X_1, \dots, X_s . Cette distribution est appelée *distribution de probabilité conditionnelle* de X_1, \dots, X_s , à la condition que X_{s+1}, \dots, X_n aient les valeurs prescrites x_{s+1}, \dots, x_n . On la désigne par $p_{s|n-s}(x_1, \dots, x_s | x_{s+1}, \dots, x_n)$.

Clairement, la distribution de probabilité conjointe totale p_n est égale au produit de la distribution de probabilité marginale pour que X_{s+1}, \dots, X_n aient les valeurs x_{s+1}, \dots, x_n par la distribution de probabilité conditionnelle pour que, ceci étant réalisé, les autres variables aient les valeurs x_1, \dots, x_s :

$$p_n(x_1, \dots, x_n) = p_{n-s}(x_{s+1}, \dots, x_n) p_{s|n-s}(x_1, \dots, x_s | x_{s+1}, \dots, x_n). \quad (3.2)$$

C'est la *règle de Bayes*.

Si les n variables peuvent être divisées en deux sous-ensembles (X_1, \dots, X_s) et (X_{s+1}, \dots, X_n) de telle sorte que p_n se factorise,

$$p_n(x_1, \dots, x_n) = p_s(x_1, \dots, x_s) p_{n-s}(x_{s+1}, \dots, x_n), \quad (3.3)$$

ces deux sous-ensembles sont dits *statistiquement indépendants* l'un de l'autre.

3.2. Moments et fonction caractéristique d'une distribution à plusieurs variables

Les moments d'une distribution à plusieurs variables sont définis par

$$\langle X_1^{m_1} X_2^{m_2} \dots X_n^{m_n} \rangle = \int p(x_1, x_2, \dots, x_n) x_1^{m_1} x_2^{m_2} \dots x_n^{m_n} dx_1 dx_2 \dots dx_n. \quad (3.4)$$

La fonction caractéristique est une fonction de n variables définie par

$$G_n(k_1, k_2, \dots, k_n) = \langle e^{i(k_1 X_1 + k_2 X_2 + \dots + k_n X_n)} \rangle. \quad (3.5)$$

Son développement de Taylor par rapport aux variables k_i ($i = 1, \dots, n$) engendre les moments :

$$G_n(k_1, k_2, \dots, k_n) = \sum_{m_1, m_2, \dots, m_n=0}^{\infty} \frac{(ik_1)^{m_1} (ik_2)^{m_2} \dots (ik_n)^{m_n}}{m_1! m_2! \dots m_n!} \langle X_1^{m_1} X_2^{m_2} \dots X_n^{m_n} \rangle. \quad (3.6)$$

Si les deux sous-ensembles (X_1, \dots, X_s) et (X_{s+1}, \dots, X_n) sont statistiquement indépendants l'un de l'autre, la fonction caractéristique se factorise, autrement dit

$$G_n(k_1, \dots, k_s, k_{s+1}, \dots, k_n) = G_s(k_1, \dots, k_s) G_{n-s}(k_{s+1}, \dots, k_n), \quad (3.7)$$

et, de même, tous les moments se factorisent :

$$\langle X_1^{m_1} X_2^{m_2} \dots X_n^{m_n} \rangle = \langle X_1^{m_1} \dots X_s^{m_s} \rangle \langle X_{s+1}^{m_{s+1}} \dots X_n^{m_n} \rangle. \quad (3.8)$$

3.3. Moments d'ordre deux : variances et covariances

Les moments d'ordre deux sont particulièrement importants en physique, où ils suffisent dans la plupart des applications. Ils forment une matrice $\langle X_i X_j \rangle$ de dimensions $n \times n$. On définit également la *matrice des covariances*, de dimensions $n \times n$ et d'éléments

$$\nu_{ij} = \langle (X_i - \langle X_i \rangle)(X_j - \langle X_j \rangle) \rangle = \langle X_i X_j \rangle - \langle X_i \rangle \langle X_j \rangle. \quad (3.9)$$

Les éléments diagonaux de la matrice des covariances sont les variances définies précédemment – et sont donc positifs –, tandis que les éléments non diagonaux, appelés *covariances*, sont de signe quelconque. On peut montrer en utilisant l'inégalité de Schwarz que

$$|\nu_{ij}|^2 \leq \sigma_i^2 \sigma_j^2, \quad (3.10)$$

où σ_i et σ_j sont les écarts quadratiques moyens de X_i et de X_j .

Les quantités normalisées

$$\rho_{ij} = \frac{\nu_{ij}}{\sigma_i \sigma_j} = \frac{\langle X_i X_j \rangle - \langle X_i \rangle \langle X_j \rangle}{\sigma_i \sigma_j}, \quad (3.11)$$

comprises entre -1 et $+1$, sont appelées *coefficients de corrélation*.

Deux variables X_i et X_j sont dites *non corrélées* lorsque leur covariance est nulle, aucune hypothèse n'étant faite sur les moments d'ordre plus élevé. La non-corrélation est naturellement une propriété plus faible que l'indépendance statistique.

4. Variables aléatoires complexes

Une *variable aléatoire complexe* $Z = X + iY$ est un ensemble de deux variables aléatoires réelles $\{X, Y\}$. La densité de probabilité $p_Z(z)$ est simplement la densité de probabilité conjointe de X et Y , et la condition de normalisation s'écrit

$$\int p_Z(z) d^2z = 1, \quad d^2z = dx dy. \quad (4.1)$$

La définition des moments s'étend aux variables aléatoires complexes. Si Z_1, Z_2, \dots, Z_n sont des variables aléatoires complexes, leur matrice des covariances est définie par

$$\nu_{ij} = \langle (Z_i - \langle Z_i \rangle)(Z_j^* - \langle Z_j^* \rangle) \rangle = \langle Z_i Z_j^* \rangle - \langle Z_i \rangle \langle Z_j^* \rangle. \quad (4.2)$$

Les variances $\sigma_i^2 = \langle |Z_i - \langle Z_i \rangle|^2 \rangle$ sont positives et les coefficients de corrélation ρ_{ij} sont complexes et bornés en module par 1.

5. Addition de variables aléatoires

5.1. Densité de probabilité

Soient X_1 et X_2 deux variables aléatoires ayant la distribution conjointe $p_X(x_1, x_2)$. La probabilité pour que la variable $Y = X_1 + X_2$ ait une valeur comprise entre y et $y + dy$ est

$$p_Y(y) dy = \iint_{y < x_1 + x_2 < y + dy} p_X(x_1, x_2) dx_1 dx_2. \quad (5.1)$$

On déduit de l'équation ci-dessus l'expression de $p_Y(y)$:

$$p_Y(y) = \iint \delta(x_1 + x_2 - y) p_X(x_1, x_2) dx_1 dx_2 = \int p_X(x_1, y - x_1) dx_1. \quad (5.2)$$

Si les variables X_1 et X_2 sont indépendantes, la densité de probabilité $p_X(x_1, y - x_1)$ se factorise, et l'équation (5.2) devient

$$p_Y(y) = \int p_{X_1}(x_1) p_{X_2}(y - x_1) dx_1. \quad (5.3)$$

La densité de probabilité de la somme de deux variables aléatoires indépendantes est donc le produit de convolution de leurs densités de probabilité individuelles.

On aurait pu également arriver à ce résultat en remarquant que, si les variables X_1 et X_2 sont indépendantes, la fonction caractéristique de Y se factorise,

$$G_Y(k) = \langle e^{ik(X_1+X_2)} \rangle = \langle e^{ikX_1} \rangle \langle e^{ikX_2} \rangle = G_{X_1}(k) G_{X_2}(k), \quad (5.4)$$

formule d'où découle, par transformation de Fourier inverse, le résultat (5.3).

5.2. Moments

On a toujours :

$$\langle Y \rangle = \langle X_1 \rangle + \langle X_2 \rangle. \quad (5.5)$$

La moyenne d'une somme est donc la somme des moyennes, que les variables X_1 et X_2 soient corrélées ou non.

Si X_1 et X_2 ne sont pas corrélées, la variance de leur somme est égale à la somme de leurs variances :

$$\sigma_Y^2 = \sigma_{X_1}^2 + \sigma_{X_2}^2. \quad (5.6)$$

6. Distributions gaussiennes

6.1. Distribution gaussienne à une variable

La forme générale de la *distribution de Gauss* à une variable est

$$p(x) = C e^{-\frac{1}{2}Ax^2 - Bx}, \quad -\infty < x < \infty. \quad (6.1)$$

Cette distribution est appelée également *distribution normale*. Le paramètre A est une constante positive déterminant la largeur de la gaussienne et le paramètre B détermine la position du pic. La constante de normalisation C s'exprime à l'aide de A et de B :

$$C = \left(\frac{A}{2\pi}\right)^{1/2} e^{-B^2/2A}. \quad (6.2)$$

Il est souvent préférable en pratique d'exprimer les paramètres A et B en fonction de la moyenne $\mu_1 = -B/A$ et de la variance $\sigma^2 = 1/A$, et d'écrire la distribution de Gauss sous la forme

$$p(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x - \mu_1)^2}{2\sigma^2}\right]. \quad (6.3)$$

La fonction caractéristique de la distribution gaussienne (6.3) s'écrit

$$G(k) = e^{i\mu_1 k - \frac{1}{2}\sigma^2 k^2}. \quad (6.4)$$

Tous les moments μ_n sont finis, ce qui correspond au fait que la fonction $G(k)$ est indéfiniment différentiable en $k = 0$. Ils s'expriment tous à l'aide des deux premiers moments μ_1 et μ_2 , ou de la moyenne μ_1 et de la variance σ^2 .

Lorsque X_1, X_2, \dots, X_n sont des variables gaussiennes indépendantes, leur somme $Y = X_1 + X_2 + \dots + X_n$ est elle aussi une variable gaussienne. Sa distribution est complètement déterminée par la moyenne et la variance de Y , qui sont respectivement les sommes des moyennes et des variances des variables X_i ($i = 1, \dots, n$).

6.2. Distribution gaussienne à n variables

La forme la plus générale de la distribution gaussienne à n variables est

$$p(x_1, x_2, \dots, x_n) = C \exp\left(-\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n A_{ij} x_i x_j - \sum_{i=1}^n B_i x_i\right), \quad (6.5)$$

où la matrice \mathbf{A} d'éléments A_{ij} est une matrice symétrique de dimensions $n \times n$ définie positive. En notation vectorielle, on écrit :

$$p(\mathbf{x}) = C \exp\left(-\frac{1}{2} \mathbf{x} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{x} - \mathbf{B} \cdot \mathbf{x}\right). \quad (6.6)$$

On peut obtenir la constante de normalisation C en passant aux variables dans lesquelles la matrice \mathbf{A} est diagonale. On obtient ainsi

$$C = (2\pi)^{-n/2} (\text{Dét. } \mathbf{A})^{1/2} \exp\left(-\frac{1}{2} \mathbf{B} \cdot \mathbf{M} \cdot \mathbf{B}\right), \quad (6.7)$$

où $\mathbf{M} = \mathbf{A}^{-1}$ est la matrice inverse de la matrice \mathbf{A} . La fonction caractéristique correspondante est

$$G(\mathbf{k}) = \exp\left(-\frac{1}{2} \mathbf{k} \cdot \mathbf{M} \cdot \mathbf{k} - i \mathbf{k} \cdot \mathbf{M} \cdot \mathbf{B}\right). \quad (6.8)$$

En développant cette expression en puissances de \mathbf{k} , on obtient

$$\langle X_i \rangle = - \sum_j M_{ij} B_j \quad (6.9)$$

et

$$\nu_{ij} = \langle (X_i - \langle X_i \rangle)(X_j - \langle X_j \rangle) \rangle = M_{ij}. \quad (6.10)$$

La matrice des covariances de la distribution gaussienne (6.5) est $\mathbf{M} = \mathbf{A}^{-1}$.

Une distribution gaussienne à plusieurs variables est donc complètement déterminée par les moyennes des variables et par leur matrice de covariance. Si les variables ne sont pas corrélées, les matrices \mathbf{A} et $\mathbf{M} = \mathbf{A}^{-1}$ sont diagonales et les variables sont indépendantes. Ainsi, dans le cas où la distribution de probabilité conjointe de plusieurs variables aléatoires est gaussienne, non-corrélation et indépendance statistique sont des notions équivalentes.

6.3. Cas particulier : distribution gaussienne à deux variables

Dans le cas de deux variables aléatoires, la matrice des covariances s'écrit :

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} \sigma_1^2 & \rho_{12} \sigma_1 \sigma_2 \\ \rho_{12} \sigma_1 \sigma_2 & \sigma_2^2 \end{pmatrix}. \quad (6.11)$$

Son inverse est la matrice

$$\mathbf{A} = \frac{1}{1 - \rho_{12}^2} \begin{pmatrix} 1/\sigma_1^2 & -\rho_{12}/\sigma_1 \sigma_2 \\ -\rho_{12}/\sigma_1 \sigma_2 & 1/\sigma_2^2 \end{pmatrix}. \quad (6.12)$$

On a :

$$\text{Dét. } \mathbf{A} = \frac{1}{\sigma_1^2 \sigma_2^2 (1 - \rho_{12}^2)}. \quad (6.13)$$

La distribution gaussienne à deux variables (centrées) s'écrit donc :

$$p(x_1, x_2) = \frac{1}{2\pi \sigma_1 \sigma_2 (1 - \rho_{12}^2)^{1/2}} \exp \left[-\frac{1}{2(1 - \rho_{12}^2)} \left(\frac{x_1^2}{\sigma_1^2} - \frac{2\rho_{12} x_1 x_2}{\sigma_1 \sigma_2} + \frac{x_2^2}{\sigma_2^2} \right) \right]. \quad (6.14)$$

Il apparaît clairement sur cette expression que, lorsque deux variables gaussiennes ne sont pas corrélées ($\rho_{12} = 0$), leur distribution de probabilité conjointe se factorise en produit des deux densités de probabilité individuelles de chacune des variables. On vérifie donc bien dans ce cas particulier que des variables gaussiennes non corrélées sont statistiquement indépendantes.

6.4. Propriété des corrélations

Une propriété importante des variables aléatoires gaussiennes est que toutes les corrélations d'ordre supérieur peuvent s'exprimer à l'aide des corrélations du second ordre entre paires de variables. On peut vérifier que les moments d'ordre pair d'une distribution gaussienne à plusieurs variables centrées ($\mathbf{B} = 0$) possèdent la propriété

$$\langle X_i X_j X_k \dots \rangle = \sum \langle X_p X_q \rangle \langle X_u X_v \rangle \dots \quad (6.15)$$

où la sommation s'étend à toutes les subdivisions possibles en paires des indices i, j, k, \dots . Quant aux moments d'ordre impair, ils sont nuls.

7. Théorème de la limite centrale

7.1. Énoncé et justification du théorème

Considérons tout d'abord un ensemble de N variables aléatoires indépendantes X_1, X_2, \dots, X_N , chacune ayant la même densité de probabilité gaussienne $p_X(x) = (2\pi\sigma^2)^{-1/2} \exp(-x^2/2\sigma^2)$, de moyenne nulle⁴ et de variance σ^2 . Quel que soit N , la variable aléatoire Y définie par

$$Y = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_N}{\sqrt{N}} \quad (7.1)$$

est elle aussi une variable aléatoire gaussienne de moyenne nulle et de variance $\langle Y^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle X_i^2 \rangle = \sigma^2$. La distribution de probabilité de Y étant la même que celle des variables de départ, la loi gaussienne est dite *stable* par rapport à l'addition des variables aléatoires⁵.

Le *théorème de la limite centrale*, établi par P.S. de Laplace en 1812, stipule que, même lorsque $p_X(x)$ n'est pas une loi gaussienne, mais une autre distribution de moyenne nulle et de variance finie σ^2 , la distribution de Y est encore la loi gaussienne de moyenne nulle et de variance σ^2 dans la limite $N \rightarrow \infty$. Cette propriété remarquable de convergence vers le "bassin d'attraction" gaussien est à l'origine du rôle dominant de la distribution gaussienne dans de nombreux domaines de la physique statistique. En effet, dans beaucoup de situations où intervient une

⁴ Les variables X_i sont donc prises ici centrées, la généralisation au cas de variables non centrées étant immédiate.

⁵ Il faut noter que Y n'est pas exactement égale à la somme des variables de départ, mais à celle-ci multipliée par un facteur d'échelle convenable, en l'occurrence $1/\sqrt{N}$.

variable aléatoire fluctuante Y , les fluctuations sont une somme de contributions provenant d'un grand nombre de causes indépendantes⁶.

Pour comprendre l'origine de cette propriété, considérons la fonction caractéristique correspondant à une distribution p_X arbitraire (de moyenne nulle) :

$$G_X(k) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} p_X(x) dx. \quad (7.2)$$

Les variables individuelles étant indépendantes, la fonction caractéristique de Y est :

$$G_Y(k) = \left[G_X\left(\frac{k}{\sqrt{N}}\right) \right]^N. \quad (7.3)$$

On a donc :

$$\log G_Y(k) = N \log G_X\left(\frac{k}{\sqrt{N}}\right). \quad (7.4)$$

On peut écrire, en développant⁷ en puissances de k/\sqrt{N} ,

$$\log G_X\left(\frac{k}{\sqrt{N}}\right) \simeq -\frac{1}{2}\sigma^2\frac{k^2}{N} + O\left(\frac{k^3}{N^{3/2}}\right), \quad (7.5)$$

d'où l'on déduit

$$\log G_Y(k) = -\frac{1}{2}\sigma^2 k^2 + O\left(\frac{k^3}{N^{1/2}}\right). \quad (7.6)$$

Lorsque $N \rightarrow \infty$, le dernier terme tend vers zéro à cause du facteur $N^{1/2}$ au dénominateur ; par suite, $G_Y(k)$ tend vers $e^{-\frac{1}{2}\sigma^2 k^2}$, fonction caractéristique de la distribution gaussienne de moyenne nulle et de variance σ^2 .

7.2. Discussion

Même en continuant à considérer seulement le cas où les variables X_i sont distribuées de manière identique, le théorème de la limite centrale est en réalité valable sous des hypothèses plus générales que celles que nous avons faites (variables aléatoires individuelles indépendantes ayant une distribution de variance finie).

Tout d'abord, la condition d'indépendance statistique des variables aléatoires individuelles est suffisante, mais non nécessaire. Certes, pour que le théorème soit applicable, ces variables ne doivent pas présenter de corrélations à longue portée⁸.

⁶ En fait, le théorème de la limite centrale s'applique même lorsque les lois individuelles ne sont pas identiques. Cependant, la discussion en est plus simple lorsque toutes les variables X_i ont la même distribution, ce que nous supposons ici.

⁷ Il est préférable de développer les logarithmes, qui varient plus lentement que les fonctions elles-mêmes.

⁸ C'est tout à fait apparent si l'on pense par exemple au cas où les N variables sont identiques.

Des corrélations à courte portée peuvent en revanche être présentes sans affecter le résultat. Il est bien sûr plus difficile de traiter le cas où les variables aléatoires individuelles sont fortement corrélées.

Ensuite, la condition de variance finie de la distribution $p_X(x)$ est également une condition suffisante, mais non nécessaire, de convergence vers la loi normale. Il est clair cependant que la distribution des variables aléatoires individuelles que l'on somme ne doit pas être trop “large”⁹. En fait, on peut identifier précisément les fonctions $p(x)$ qui appartiennent au bassin d’attraction de la loi normale par le critère suivant :

$$\lim_{X \rightarrow \infty} X^2 \frac{\int_{|x|>X} p(x) dx}{\int_{|x|>X} x^2 p(x) dx} = 0. \quad (7.7)$$

Par exemple, une distribution qui décroît comme x^{-3} pour x grand appartient au bassin d’attraction de la loi normale, bien que sa variance soit infinie. Toutes les distributions décroissant plus vite qu’en x^{-3} pour x grand appartiennent également au bassin d’attraction de la gaussienne, qui est ainsi extrêmement vaste. C’est la raison pour laquelle la loi gaussienne est omniprésente dans les situations physiques, les exceptions à cette loi – qualifiées de comportements “anormaux” – étant relativement beaucoup plus rares.

Les comportements anormaux correspondent au fait que d’autres lois que la gaussienne possèdent la propriété de stabilité par rapport à la sommation des variables aléatoires individuelles¹⁰. Ces lois ont été étudiées et classifiées par P. Lévy et A. Khintchine en 1936. Elles aussi possèdent des bassins d’attraction que l’on peut caractériser par des généralisations convenables du théorème de la limite centrale et auxquels appartiennent les lois individuelles dites larges.

⁹ Un exemple de *loi large* est fourni par la loi de Cauchy (ou loi lorentzienne), dont tous les moments sont infinis. Si l’on somme un nombre N de telles variables, cette somme est encore distribuée selon une loi lorentzienne, ce que l’on peut facilement vérifier en utilisant les fonctions caractéristiques correspondantes. Si grand que soit N , il n’y a jamais tendance vers la loi normale.

¹⁰ La somme des variables aléatoires individuelles doit alors être définie avec un facteur d’échelle approprié.

Bibliographie

- J.-P. BOUCHAUD and A. GEORGES, *Anomalous diffusion in disordered media : statistical mechanisms, models and physical applications*, Phys. Rep. **195**, 127 (1990).
- C. COHEN-TANNOUJJI, *Cours du Collège de France*, non publié, 1977–1978.
- W. FELLER, *Probability theory and mathematical statistics*, Vol. 1, Wiley, New-York, 1963.
- W. FELLER, *An introduction to probability theory and its applications*, Vol. 2, Wiley, New-York, 1966.
- C.W. GARDINER, *Handbook of stochastic methods*, Second edition, Springer-Verlag, Berlin, 1985.
- B.V. GNEDENKO and A.N. KOLMOGOROV, *Limit distributions for sums of independent random variables*, Addison-Wesley, Cambridge (Mass.), 1954.
- N.G. VAN KAMPEN, *Stochastic processes in physics and chemistry*, Second edition, North-Holland, Amsterdam, 1992.
- R. KUBO, M. TODA and N. HASHITSUME, *Statistical physics II : nonequilibrium statistical mechanics*, Second edition, Springer-Verlag, Berlin, 1991.
- A. PAPOULIS, *Probability, random variables, and stochastic processes*, McGraw-Hill, Singapour, 1984.
- F. REIF, *Fundamentals of statistical and thermal physics*, McGraw-Hill, New York, 1965.
- Y.G. SINAI, *Probability theory. An introductory course*, Springer-Verlag, Berlin, 1992.

2. Processus aléatoires. Théorème de Wiener-Khintchine

1. Définition

Lorsqu'un ensemble de variables aléatoires X_1, X_2, \dots n'est pas dénombrable, il n'est pas possible de repérer les différentes variables par un indice discret et l'on introduit pour cela un paramètre continu t . La quantité $X(t)$ est alors appelée *fonction aléatoire* de t . Lorsque t est le temps, ce que nous supposons ici, $X(t)$ est un *processus aléatoire* ou *processus stochastique*.

En prenant à chaque instant pour la variable aléatoire X l'une de ses réalisations possibles x , on obtient une réalisation $x(t)$ du processus $X(t)$, réalisation appelée aussi dans ce contexte *échantillon*. Il est clair qu'un échantillon ne dépend pas du temps de manière déterministe.

1.1. Moyenne d'ensemble

Pour chaque valeur de t , $X(t)$ est une variable aléatoire, définie sur un certain domaine, avec une densité de probabilité $p(x, t)$. Cette densité est normalisée :

$$\int p(x, t) dx = 1. \quad (1.1)$$

La moyenne de X à l'instant t – ou *moyenne à un temps* – est définie par

$$\langle X(t) \rangle = \int x p(x, t) dx. \quad (1.2)$$

Pour définir cette moyenne, on peut aussi considérer l'ensemble de toutes les réalisations ou échantillons $\{x^{(r)}(t)\}$ du processus $X(t)$. La moyenne de X à l'instant t peut être obtenue en moyennant sur cet ensemble de réalisations :

$$\langle X(t) \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{r=1}^N x^{(r)}(t). \quad (1.3)$$

Les équations (1.2) et (1.3) sont des définitions équivalentes de la *moyenne d'ensemble* ou *moyenne statistique* de $X(t)$.

1.2. Densités de probabilité conjointes et corrélations

La densité de probabilité $p(x, t)$ pour que $X(t)$ prenne la valeur x au temps t , – que l'on peut aussi noter $p_1(x, t)$ –, est dite *densité à un temps*. Si elle donne accès à la moyenne $\langle X(t) \rangle$ et, plus généralement, aux différents *moments à un temps* $\langle X^m(t) \rangle$ définis de manière analogue, la densité à un temps ne décrit cependant pas le processus d'une manière complète.

Elle ne fournit notamment aucune information sur les corrélations éventuelles entre $X(t_1)$ et $X(t_2)$ à des instants différents t_1 et t_2 . Cette information est contenue dans la densité de probabilité conjointe $p_2(x_1, t_1; x_2, t_2)$ pour que $X(t)$ prenne les valeurs x_1 au temps t_1 et x_2 au temps t_2 . Cette densité est dite *densité à deux temps*. D'après les propriétés des densités conjointes¹, on a la condition de cohérence

$$\int p_2(x_1, t_1; x_2, t_2) dx_2 = p_1(x_1, t_1), \quad (1.4)$$

qui spécifie que le résultat de l'intégration sur x_2 ne doit pas dépendre de t_2 . La densité de probabilité $p_2(x_1, t_1; x_2, t_2)$ permet de calculer des moyennes à deux temps telles que

$$\langle X(t_1)X(t_2) \rangle = \int x_1 x_2 p_2(x_1, t_1; x_2, t_2) dx_1 dx_2. \quad (1.5)$$

Une quantité particulièrement intéressante à laquelle l'on peut accéder si l'on connaît les densités à un temps et à deux temps est la *fonction d'autocorrélation* du processus $X(t)$, définie par

$$\kappa(t_1, t_2) = \langle [X(t_1) - \langle X(t_1) \rangle][X(t_2) - \langle X(t_2) \rangle] \rangle, \quad (1.6)$$

ou encore, de manière équivalente, par

$$\kappa(t_1, t_2) = \langle X(t_1)X(t_2) \rangle - \langle X(t_1) \rangle \langle X(t_2) \rangle. \quad (1.7)$$

Cette quantité permet de connaître la portée en temps des corrélations.

De même, pour calculer des moyennes telles que $\langle X(t_1)X(t_2) \dots X(t_n) \rangle$, il faut connaître la densité de probabilité conjointe $p_n(x_1, t_1; x_2, t_2; \dots; x_n, t_n)$, dite *densité à n temps*. Pour tout entier $s < n$, on a la condition de cohérence :

$$\int p_n(x_1, t_1; \dots; x_s, t_s; x_{s+1}, t_{s+1}; \dots; x_n, t_n) dx_{s+1} \dots dx_n = p_s(x_1, t_1; \dots; x_s, t_s). \quad (1.8)$$

La densité p_n permet de calculer des moyennes à n temps telles que

$$\langle X(t_1)X(t_2) \dots X(t_n) \rangle = \int x_1 x_2 \dots x_n p_n(x_1, t_1; x_2, t_2; \dots; x_n, t_n) dx_1 dx_2 \dots dx_n. \quad (1.9)$$

¹ Voir le chapitre 1.

Il existe une hiérarchie infinie de densités de probabilité conjointes p_n . Chacune inclut toute l'information contenue dans les précédentes et contient des informations supplémentaires. Il faut en principe connaître l'ensemble des p_n pour disposer d'une spécification complète du processus stochastique.

1.3. Processus aléatoire à plusieurs composantes

Dans certains cas, le processus stochastique est constitué de plusieurs composantes $X_1(t), X_2(t), \dots, X_n(t)$. Dans ce cas, il peut se révéler commode de le considérer comme un vecteur $\mathbf{X}(t)$ à n dimensions. On définit la *matrice des corrélations* κ de dimensions $n \times n$, où

$$\kappa_{ij}(t_1, t_2) = \langle [X_i(t_1) - \langle X_i(t_1) \rangle][X_j(t_2) - \langle X_j(t_2) \rangle] \rangle, \quad (1.10)$$

soit encore

$$\kappa_{ij}(t_1, t_2) = \langle X_i(t_1)X_j(t_2) \rangle - \langle X_i(t_1) \rangle \langle X_j(t_2) \rangle. \quad (1.11)$$

Les éléments diagonaux de cette matrice représentent des autocorrélations, les éléments non diagonaux des *corrélations croisées*.

1.4. Processus aléatoire complexe

On peut aussi être amené à considérer un *processus aléatoire complexe* $Z(t)$, défini comme un ensemble de deux processus aléatoires réels $\{X(t), Y(t)\}$. La densité de probabilité $p(z, t)$ est la densité de probabilité conjointe de X et de Y au temps t . La moyenne de $Z(t)$ s'écrit :

$$\langle Z(t) \rangle = \int z p(z, t) d^2 z. \quad (1.12)$$

Pour un tel processus, on définit une fonction d'autocorrélation complexe par

$$\kappa(t_1, t_2) = \langle [Z(t_1) - \langle Z(t_1) \rangle][Z^*(t_2) - \langle Z^*(t_2) \rangle] \rangle, \quad (1.13)$$

ou, de manière équivalente, par

$$\kappa(t_1, t_2) = \langle Z(t_1)Z^*(t_2) \rangle - \langle Z(t_1) \rangle \langle Z^*(t_2) \rangle. \quad (1.14)$$

2. Stationnarité et ergodicité

2.1. Stationnarité

Un processus stochastique est dit *stationnaire* lorsque toutes les densités de probabilité p_n sont invariantes par une translation arbitraire de l'origine des temps. S'il en est ainsi, les différentes moyennes ne sont pas non plus modifiées par cette translation. Autrement dit, pour tout n , tout T , et tous t_1, t_2, \dots, t_n , on a :

$$\langle X(t_1 + T)X(t_2 + T) \dots X(t_n + T) \rangle = \langle X(t_1)X(t_2) \dots X(t_n) \rangle. \quad (2.1)$$

La moyenne d'un processus stochastique stationnaire $X(t)$ ne dépendant pas du temps, il est souvent agréable de déduire de $X(t)$ cette moyenne constante et de travailler avec le processus centré $X(t) - \langle X \rangle$.

La fonction d'autocorrélation $\kappa(t_1, t_2)$ d'un processus stochastique stationnaire réel ne dépend que de $\tau = t_1 - t_2$ et c'est une fonction paire de son argument. Un cas extrêmement répandu est celui des fonctions d'autocorrélation décroissant exponentiellement avec une constante de temps τ_c :

$$\kappa(\tau) = C \exp(-|\tau|/\tau_c). \quad (2.2)$$

Une telle fonction est négligeable pour $|\tau| \gg \tau_c$. Le temps caractéristique τ_c est appelé *temps d'autocorrélation*.

Dans le cas d'un processus stationnaire centré à plusieurs variables, les éléments de la matrice des corrélations s'écrivent simplement :

$$\kappa_{ij}(\tau) = \langle X_i(t + \tau) X_j(t) \rangle = \langle X_i(\tau) X_j(0) \rangle. \quad (2.3)$$

Pour un processus stationnaire à plusieurs variables (centré ou non), on a la propriété :

$$\kappa_{ij}(\tau) = \kappa_{ji}(-\tau). \quad (2.4)$$

2.2. Ergodicité

Considérons un processus aléatoire stationnaire $X(t)$, éventuellement complexe, dont les diverses réalisations sont désignées par $x^{(r)}(t)$. Il arrive souvent en pratique qu'une réalisation quelconque contienne toute l'information statistique sur le processus : celui-ci est alors dit *ergodique*.

Pour préciser cette notion, nous allons tout d'abord définir la *moyenne temporelle* du processus stationnaire $X(t)$. Pour cela, on considère une réalisation particulière $x^{(r)}(t)$ – que l'on note simplement $x(t)$ – et un intervalle de temps fini $(t - \mathcal{T}/2, t + \mathcal{T}/2)$. La moyenne temporelle du processus sur cet intervalle de temps est :

$$\overline{X(t)}^{\mathcal{T}} = \frac{1}{\mathcal{T}} \int_{t-\mathcal{T}/2}^{t+\mathcal{T}/2} x(t') dt'. \quad (2.5)$$

Elle dépend à la fois de t et de la largeur \mathcal{T} de l'intervalle, ainsi que de la réalisation particulière considérée. Dans la limite où \mathcal{T} tend vers l'infini, la quantité ci-dessus devient la moyenne temporelle du processus, notée \overline{X} :

$$\overline{X} = \lim_{\mathcal{T} \rightarrow \infty} \overline{X(t)}^{\mathcal{T}} = \lim_{\mathcal{T} \rightarrow \infty} \frac{1}{\mathcal{T}} \int_{t-\mathcal{T}/2}^{t+\mathcal{T}/2} x(t') dt'. \quad (2.6)$$

Cette moyenne ne dépend plus de t ni de \mathcal{T} , mais peut *a priori* encore dépendre de la réalisation particulière considérée. Si elle n'en dépend pas, elle est alors égale

à la moyenne d'ensemble ou moyenne statistique $\langle X \rangle$, et le processus $X(t)$ est dit *ergodique en moyenne*².

Plus généralement, un processus aléatoire stationnaire $X(t)$ est dit ergodique s'il y a équivalence entre moyenne temporelle et moyenne statistique, non seulement en ce qui concerne $X(t)$, mais également en ce qui concerne tous les produits du type $X(t_1)X^*(t_2)\dots$ servant à définir les fonctions de corrélation d'ordre supérieur³.

3. Processus gaussiens

Un processus stochastique est dit *gaussien* si toutes les densités conjointes $p_n(x_1, t_1; x_2, t_2; \dots; x_n, t_n)$ sont des distributions gaussiennes. Un processus gaussien $X(t)$ est complètement spécifié par la moyenne à un temps $\langle X(t) \rangle$ et par la moyenne à deux temps $\langle X(t_1)X(t_2) \rangle$. Par exemple, pour un processus gaussien centré, les moyennes à nombre pair de temps s'écrivent

$$\langle X(t_i)X(t_j)X(t_k)\dots \rangle = \sum \langle X(t_p)X(t_q) \rangle \langle X(t_u)X(t_v) \rangle \dots, \quad (3.1)$$

la sommation s'étendant à toutes les subdivisions possibles en paires des indices i, j, k, \dots , tandis que les moyennes à nombre impair de temps sont nulles. Les processus gaussiens – particulièrement simples à traiter – sont souvent utilisés en physique pour une description approchée des phénomènes aléatoires.

4. Les processus aléatoires en physique : l'exemple du mouvement brownien

4.1. Le mouvement brownien

En 1827, le botaniste R. Brown a découvert au microscope le mouvement irrégulier de petites particules de pollen en suspension dans l'eau. Il a également observé que de petites particules minérales peuvent être soumises à des mouvements erratiques de ce type, comme si elles étaient des objets vivants, ce qui exclut d'attribuer à une "force vitale" ce mouvement incessant et désordonné. C'est A. Einstein qui, en 1905, a donné la première explication théorique claire de ce phénomène. Des vérifications expérimentales directes ont été effectuées en 1908 par J. Perrin.

Les phénomènes de fluctuations tels que ceux mis en évidence dans le mouvement brownien sont universellement répandus. Par exemple, le mouvement thermique des électrons dans les conducteurs donne lieu à des fluctuations des courants

² On peut montrer qu'une condition suffisante pour qu'un processus stochastique stationnaire soit ergodique en moyenne est que les corrélations décroissent assez vite aux grands temps pour que la fonction d'autocorrélation soit sommable. Alors chaque réalisation particulière du processus contient suffisamment d'information statistique pour que la moyenne temporelle soit égale à la moyenne d'ensemble.

³ Des critères peuvent aussi être établis en ce qui concerne l'ergodicité des fonctions de corrélation d'ordre supérieur.

électriques, fluctuations qui constituent le *bruit thermique*, étudié en 1928 par J.B. Johnson et H. Nyquist. De manière générale, toutes les quantités observées expérimentalement, ou *variables macroscopiques*, sont accompagnées de fluctuations dues au mouvement thermique des degrés de liberté microscopiques de la matière. Dans la plupart des cas, les fluctuations des variables macroscopiques sont extrêmement petites par rapport à leurs valeurs moyennes et peuvent être négligées. Cependant, puisqu'elles reflètent les mouvements à l'échelle microscopique dans le système considéré, leur analyse est importante pour l'étude de celui-ci.

4.2. Passage à une description en temps continu

Le mouvement brownien a joué un grand rôle historique en mathématiques : c'est en effet pour représenter la position d'une particule brownienne qu'un processus stochastique a été construit, pour la première fois, par N. Wiener en 1923.

Clairement, pour pouvoir associer à un phénomène physique un processus aléatoire, il est nécessaire de passer de la description en temps discret imposée par l'expérience à une description en temps continu. Supposons par exemple que l'on observe au microscope une particule brownienne pendant un intervalle de temps $0 \leq t \leq \mathcal{T}$, et que l'on enregistre en fonction du temps la projection de sa position sur un axe x . Répétant N fois les observations au cours du temps, on obtient N valeurs de la coordonnée de la particule, $x(t_1), x(t_2), \dots, x(t_N)$. À la différence de ce qui se passe en mécanique, il est impossible de faire des prédictions déterministes : il faut donc adopter un point de vue probabiliste. La valeur $x(t)$ de la coordonnée de la particule brownienne au temps t est une réalisation d'une variable aléatoire et chacune des séries observées $\{x(t_j)\}$ est un échantillon d'un ensemble statistique. Si l'on pouvait effectuer une observation continue, on obtiendrait une fonction aléatoire du temps ou processus stochastique $X(t)$ avec t pour paramètre continu. En pratique, on effectue les observations à des temps discrets $t_1 < t_2 < \dots < t_N$, obtenant ainsi un ensemble de N nombres, $x(t_1), x(t_2), \dots, x(t_N)$. La description mathématique par un processus en temps continu se fait en prenant la limite N très grand et des intervalles entre les temps d'observation de plus en plus petits.

5. Analyse harmonique des processus aléatoires stationnaires

Soit $X(t)$ un processus stochastique stationnaire. L'*analyse harmonique* consiste à étudier les propriétés des coefficients de la série de Fourier de $X(t)$ – ou bien celles de sa transformée de Fourier. Cette analyse se révèle bien sûr particulièrement utile dans les problèmes linéaires⁴. Elle doit cependant être abordée avec quelques précautions car une réalisation quelconque $x(t)$ du processus n'est

⁴ Un exemple en sera fourni au chapitre 25 avec l'analyse harmonique de l'équation de Langevin du mouvement brownien.

a priori ni une fonction périodique développable en série de Fourier, ni une fonction sommable ou de carré sommable possédant une transformée de Fourier bien définie.

5.1. Transformée de Fourier d'un processus aléatoire stationnaire

Une réalisation $x(t)$ du processus stationnaire $X(t)$ ne tend pas vers zéro lorsque $t \rightarrow \pm \infty$. La fonction $x(t)$ n'est donc ni sommable ni de carré sommable, et sa transformée de Fourier n'existe pas au sens de la théorie des fonctions ordinaires. On peut néanmoins définir une transformée de Fourier de la manière suivante. On considère un grand intervalle de largeur finie \mathcal{T} de l'axe des temps⁵ et on définit la transformée de Fourier $x(\omega)$ de la fonction $x_{\mathcal{T}}(t)$ égale à $x(t)$ sur l'intervalle $(0, \mathcal{T})$ et nulle en dehors :

$$x(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} x_{\mathcal{T}}(t) e^{i\omega t} dt = \int_0^{\mathcal{T}} x(t) e^{i\omega t} dt. \quad (5.1)$$

Inversement, on a :

$$x_{\mathcal{T}}(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} x(\omega) e^{-i\omega t} d\omega. \quad (5.2)$$

La limite $\mathcal{T} \rightarrow \infty$ sera faite à la fin des calculs.

Pour le processus stochastique $X(t)$ lui-même, on écrit parfois, de manière symbolique⁶ (la procédure décrite ci-dessus étant alors sous-entendue),

$$X(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} X(t) e^{i\omega t} dt \quad (5.3)$$

et, inversement,

$$X(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} X(\omega) e^{-i\omega t} d\omega. \quad (5.4)$$

5.2. Série de Fourier d'un processus aléatoire stationnaire

Une réalisation $x(t)$ du processus stationnaire $X(t)$ n'est pas une fonction périodique. On peut cependant définir sa série de Fourier de la manière suivante. On considère cette fonction sur un grand intervalle de largeur finie \mathcal{T} de l'axe des temps, pris à partir d'une origine quelconque. Pour \mathcal{T} fixé, il est possible de développer en série de Fourier la fonction obtenue en périodisant $x(t)$, c'est-à-dire en répétant cette fonction de manière identique sur chacun des intervalles de

⁵ Le processus étant stationnaire, cet intervalle peut être pris à partir d'une origine quelconque. Nous choisirons comme origine $t = 0$.

⁶ Pour simplifier, nous gardons la même notation pour la fonction $x(t)$ et sa transformée de Fourier $x(\omega)$, ainsi que pour l'opérateur $X(t)$ et sa transformée de Fourier $X(\omega)$.

largeur \mathcal{T} de l'axe des temps. Ce développement coïncide avec $x(t)$ sur l'intervalle $0 \leq t \leq \mathcal{T}$:

$$x(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} a_n e^{-i\omega_n t}, \quad 0 \leq t \leq \mathcal{T}. \quad (5.5)$$

Les fréquences angulaires ω_n et les coefficients de Fourier a_n sont donnés par les formules usuelles :

$$\omega_n = \frac{2\pi n}{\mathcal{T}}, \quad a_n = \frac{1}{\mathcal{T}} \int_0^{\mathcal{T}} x(t) e^{i\omega_n t} dt, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (5.6)$$

On fera tendre \mathcal{T} vers l'infini à la fin des calculs.

Le processus stochastique $X(t)$ lui-même possède le développement en série de Fourier

$$X(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} A_n e^{-i\omega_n t}, \quad 0 \leq t \leq \mathcal{T}. \quad (5.7)$$

Le coefficient de Fourier a_n est une réalisation de la variable aléatoire A_n définie par

$$A_n = \frac{1}{\mathcal{T}} \int_0^{\mathcal{T}} X(t) e^{i\omega_n t} dt. \quad (5.8)$$

La valeur de \mathcal{T} étant fixée, on a la relation

$$A_n = \frac{1}{\mathcal{T}} X(\omega_n) \quad (5.9)$$

entre le coefficient de la série de Fourier A_n et la transformée de Fourier $X(\omega_n)$.

5.3. Conséquences de la stationnarité

Le processus considéré étant stationnaire, les moyennes à un temps ne dépendent pas du temps. Autrement dit, $\langle X(t) \rangle$ est une constante. La moyenne de A_n étant donnée par

$$\langle A_n \rangle = \frac{1}{\mathcal{T}} \int_0^{\mathcal{T}} \langle X(t) \rangle e^{i\omega_n t} dt, \quad (5.10)$$

on a

$$\begin{cases} \langle A_n \rangle = 0, & n \neq 0, \\ \langle A_0 \rangle = \frac{1}{\mathcal{T}} \int_0^{\mathcal{T}} \langle X(t) \rangle dt = \langle X \rangle. \end{cases} \quad (5.11)$$

Une réalisation a_0 de A_0 est la *moyenne temporelle* d'une réalisation $x(t)$ du processus $X(t)$ sur l'intervalle $(0, \mathcal{T})$:

$$a_0 = \overline{x(t)}^{\mathcal{T}} \equiv \frac{1}{\mathcal{T}} \int_0^{\mathcal{T}} x(t) dt. \quad (5.12)$$

Si le processus $X(t)$ est ergodique en moyenne, ce que nous supposons ici⁷, on a :

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \overline{x(t)^T} = \langle X \rangle. \quad (5.13)$$

Toutes les réalisations a_0 de la variable aléatoire A_0 sont alors égales à $\langle X \rangle$. Cette variable est donc une variable certaine. On peut alors raisonner sur le processus centré $X(t) - \langle X \rangle$ et supposer, sans perdre de généralité, que

$$\langle A_n \rangle = 0, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (5.14)$$

Quant aux moyennes à deux temps, elles ne dépendent que de la différence de ces temps. La fonction d'autocorrélation $\kappa(\tau) = \langle X^*(t)X(t+\tau) \rangle$ du processus $X(t)$ – supposé centré – s'écrit, à l'aide du développement (5.7) :

$$\kappa(\tau) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sum_{n'=-\infty}^{\infty} \langle A_n A_{n'}^* \rangle e^{-i(\omega_n - \omega_{n'})t} e^{-i\omega_n \tau}. \quad (5.15)$$

Cette fonction devant être indépendante de t pour toute valeur de τ , il vient :

$$\langle A_n A_{n'}^* \rangle = \langle |A_n|^2 \rangle \delta_{n,n'}. \quad (5.16)$$

Il n'y a donc pas de corrélation entre deux coefficients de Fourier de fréquences angulaires différentes.

6. Théorème de Wiener-Khintchine

6.1. Densité spectrale d'un processus aléatoire stationnaire

Considérons un processus stochastique stationnaire $X(t)$ caractérisé par des réalisations $x(t)$ réelles. Les coefficients de Fourier de $x(t)$ sont de la forme

$$a_n = a'_n + ia''_n, \quad a_{-n} = a_n^* = a'_n - ia''_n. \quad (6.1)$$

Le carré moyen de la composante de Fourier A_n de $X(t)$ est

$$\langle |A_n|^2 \rangle = \langle A_n'^2 \rangle + \langle A_n''^2 \rangle, \quad (6.2)$$

où A_n' et A_n'' désignent les variables aléatoires de réalisations respectives a'_n et a''_n . Le membre de droite de l'équation (6.2) est la somme des moyennes des carrés des parties réelle et imaginaire de l'amplitude A_n . Lorsqu'un filtre convenable est utilisé pour sélectionner les fréquences angulaires se trouvant dans l'intervalle $(\omega, \omega + \Delta\omega)$, l'intensité moyenne observable est

$$\sigma(\omega)\Delta\omega = \sum_{\omega_n \text{ dans } \Delta\omega} \langle |A_n|^2 \rangle. \quad (6.3)$$

⁷ Plus précisément, nous supposons que la fonction d'autocorrélation $\kappa(\tau)$ est sommable, condition suffisante pour assurer l'ergodicité en moyenne.

Le membre de droite de cette équation est une somme sur toutes les fréquences angulaires contenues dans la bande de largeur $\Delta\omega$ considérée. Le nombre de modes de ce type est

$$\frac{\Delta\omega}{2\pi/\mathcal{T}} = \frac{\mathcal{T}}{2\pi} \Delta\omega. \quad (6.4)$$

Dans la limite $\mathcal{T} \rightarrow \infty$, on peut écrire, à condition que la quantité $\langle |A_n|^2 \rangle$ soit une fonction continue de la fréquence angulaire ω_n ,

$$\sigma(\omega) = \lim_{\mathcal{T} \rightarrow \infty} \frac{\mathcal{T}}{2\pi} \langle |A_n|^2 \rangle. \quad (6.5)$$

De préférence à $\sigma(\omega)$, on utilise généralement la quantité

$$S(\omega) = 2\pi \sigma(\omega) = \lim_{\mathcal{T} \rightarrow \infty} \mathcal{T} \langle |A_n|^2 \rangle, \quad (6.6)$$

appelée *densité spectrale* ou *spectre de bruit*⁸ du processus $X(t)$. En utilisant la relation (5.9), on peut aussi écrire la densité spectrale $S(\omega)$ en fonction du carré du module de la transformée de Fourier $X(\omega)$:

$$S(\omega) = \lim_{\mathcal{T} \rightarrow \infty} \frac{1}{\mathcal{T}} \langle |X(\omega)|^2 \rangle. \quad (6.7)$$

La densité spectrale permet aussi d'explicitement simplement la limite continue de l'équation (5.16) montrant qu'il n'y a pas de corrélation entre deux coefficients de Fourier de fréquences angulaires différentes. On a, dans cette limite,

$$\langle X(\omega)X^*(\omega') \rangle = 2\pi \delta(\omega - \omega') S(\omega). \quad (6.8)$$

La formule (6.8) a été établie en supposant que la densité spectrale $S(\omega)$ est une fonction continue de ω . Plus généralement, on peut considérer cette formule comme définissant la densité spectrale du processus stochastique stationnaire $X(t)$. La densité spectrale peut contenir des composantes singulières en fonction delta.

6.2. Théorème de Wiener-Khintchine

Revenons sur l'expression (5.15) de la fonction d'autocorrélation $\kappa(\tau)$ – supposée sommable – d'un processus stationnaire centré ergodique en moyenne. Il vient, compte tenu de la propriété de décorrélation (5.16),

$$\kappa(\tau) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \langle |A_n|^2 \rangle e^{-i\omega_n \tau}. \quad (6.9)$$

⁸ On dit également *spectre de puissance*.

Dans la limite $\mathcal{T} \rightarrow \infty$, la sommation discrète dans la formule ci-dessus est remplacée par une intégration et l'on obtient, compte tenu de la relation (5.9),

$$\kappa(\tau) = \lim_{\mathcal{T} \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi\mathcal{T}} \int_{-\infty}^{\infty} \langle |X(\omega)|^2 \rangle e^{-i\omega\tau} d\omega. \quad (6.10)$$

La fonction d'autocorrélation $\kappa(\tau)$ apparaît donc comme la transformée de Fourier de la densité spectrale $S(\omega)$:

$$\kappa(\tau) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} S(\omega) e^{-i\omega\tau} d\omega. \quad (6.11)$$

Inversement, on a :

$$S(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \kappa(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau. \quad (6.12)$$

L'ensemble des deux relations (6.11) et (6.12) constitue le *théorème de Wiener-Khintchine*. Ce résultat, démontré par N. Wiener en 1930 et A. Khintchine en 1934, montre que la fonction d'autocorrélation et la densité spectrale d'un processus stochastique stationnaire sont transformées de Fourier l'une de l'autre⁹. Ces deux quantités contiennent la même information sur le processus stochastique stationnaire considéré.

6.3. Discussion. Généralisation à un processus non centré

- La démonstration ci-dessus du théorème de Wiener-Khintchine concerne un processus $X(t)$ centré avec une fonction d'autocorrélation $\kappa(\tau) = \langle X^*(t)X(t+\tau) \rangle$ sommable. La transformée de Fourier $S(\omega)$ de $\kappa(\tau)$ existe donc. C'est une fonction continue de ω .

- Dans le cas d'un processus $X(t)$ non centré, la fonction d'autocorrélation est définie par $\kappa(\tau) = \langle [X^*(t) - \langle X^* \rangle][X(t+\tau) - \langle X \rangle] \rangle$. Cette fonction d'autocorrélation, que nous supposons toujours sommable, n'est autre que celle, définie par $\kappa(\tau) = \langle Y^*(t)Y(t+\tau) \rangle$, du processus centré $Y(t) = X(t) - \langle X \rangle$.

Le théorème de Wiener-Khintchine, sous la forme des relations (6.11) et (6.12), est applicable à $Y(t)$. Dans ces formules, la fonction d'autocorrélation $\kappa(\tau)$ peut être interprétée, soit comme celle de $Y(t)$, soit comme celle de $X(t)$, tandis que la densité spectrale $S(\omega)$ est celle de $Y(t)$, c'est-à-dire des *fluctuations* de $X(t)$. Pour un processus stochastique stationnaire $X(t)$ non centré, la fonction d'autocorrélation et la densité spectrale des fluctuations sont transformées de Fourier l'une de l'autre.

⁹ Une autre démonstration, mettant mieux en lumière certaines des conditions de validité du théorème de Wiener-Khintchine, est proposée en Appendice à la fin de ce chapitre.

• La densité spectrale du processus $X(t)$ non centré de moyenne $\langle X \rangle$ décrit ci-dessus n'est pas une fonction continue de ω . Elle est la somme de la densité spectrale $S(\omega)$ des fluctuations de $X(t)$ et du terme singulier $2\pi|\langle X \rangle|^2\delta(\omega)$. Sa transformée de Fourier est la fonction $\langle X^*(t)X(t+\tau) \rangle = \kappa(\tau) + |\langle X \rangle|^2$.

6.4. Exemple

Revenons sur l'exemple (2.2) d'une fonction d'autocorrélation $\kappa(\tau)$ décroissant exponentiellement avec une constante de temps τ_c :

$$\kappa(\tau) = \frac{1}{2\tau_c} \exp(-|\tau|/\tau_c). \quad (6.13)$$

Il lui correspond par transformation de Fourier une densité spectrale lorentzienne,

$$S(\omega) = \frac{\omega_c^2}{\omega_c^2 + \omega^2}, \quad (6.14)$$

avec $\omega_c = 1/\tau_c$.

Si l'on passe à la limite $\tau_c \rightarrow 0$, la fonction d'autocorrélation $\kappa(\tau)$ tend vers la fonction de Dirac $\delta(\tau)$. Corrélativement, la densité spectrale $S(\omega)$ tend vers une constante égale à 1. On est alors dans la limite du *bruit blanc*.

Appendice 2

Autre démonstration du théorème de Wiener-Khintchine

La démonstration ci-dessous éclaire les conditions de validité du théorème.

On a :

$$\langle |A_n|^2 \rangle = \frac{1}{T^2} \int_0^T \int_0^T \langle X(t_1)X(t_2) \rangle e^{i\omega_n(t_1-t_2)} dt_1 dt_2. \quad (A.2.1)$$

La fonction d'autocorrélation présente dans l'intégrand ne dépend que de la différence des temps $t = t_1 - t_2$. L'intégration sur t_1 et t_2 s'effectue dans le carré $0 \leq t_1 \leq T$, $0 \leq t_2 \leq T$ (voir Fig. 1).

Fig. 1. Changement de variables d'intégration dans la formule (A.2.1)

Lorsque $t_1 > t_2$, on prend pour nouvelles variables d'intégration¹⁰ $t_1 - t_2 = t$ et t_2 . L'intégration sur t_2 s'effectue de 0 à $T - t$, ce qui donne une contribution à $\langle |A_n|^2 \rangle$ égale à

$$\frac{1}{T^2} \int_0^T (T - t) \kappa(t) e^{i\omega_n t} dt. \quad (A.2.2)$$

De même, l'intégration de la partie $t_1 < t_2$ donne une contribution à $\langle |A_n|^2 \rangle$ égale à

$$\frac{1}{T^2} \int_0^T (T - t) \kappa(-t) e^{-i\omega_n t} dt, \quad (A.2.3)$$

c'est-à-dire à

$$\frac{1}{T^2} \int_{-T}^0 (T + t) \kappa(t) e^{i\omega_n t} dt. \quad (A.2.4)$$

¹⁰ Le jacobien correspondant est égal à 1.

En regroupant les contributions (A.2.3) et (A.2.4) à $\langle |A_n|^2 \rangle$, on obtient :

$$\langle |A_n|^2 \rangle = \frac{1}{T} \int_{-T}^T \left(1 - \frac{|t|}{T}\right) \kappa(t) e^{i\omega_n t} dt. \quad (\text{A.2.5})$$

On reporte ce résultat dans l'expression (6.6) de la densité spectrale $S(\omega)$. On obtient ainsi :

$$S(\omega) = \lim_{T \rightarrow \infty} \int_{-T}^T \left(1 - \frac{|t|}{T}\right) \kappa(t) e^{i\omega t} dt. \quad (\text{A.2.6})$$

À la limite $T \rightarrow \infty$, il vient :

$$S(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \kappa(t) e^{i\omega t} dt. \quad (\text{A.2.7})$$

On a aussi, inversement,

$$\kappa(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} S(\omega) e^{-i\omega t} d\omega. \quad (\text{A.2.8})$$

L'ensemble des deux relations (A.2.7) et (A.2.8) constitue le théorème de Wiener-Khintchine.

Étant donnée l'inégalité

$$\int_{-T}^T \left(1 - \frac{|t|}{T}\right) |\kappa(t)| dt \leq \int_{-T}^T |\kappa(t)| dt, \quad (\text{A.2.9})$$

une condition suffisante pour la validité du théorème est que l'intégrale $\int_{-\infty}^{\infty} |\kappa(t)| dt$ soit convergente¹¹.

¹¹ On retrouve ici une condition suffisante pour que le processus soit ergodique en moyenne.

Bibliographie

- C. COHEN-TANNOUJJI, *Cours du Collège de France*, non publié, 1977–1978.
- W. FELLER, *Probability theory and mathematical statistics*, Vol. 1, Wiley, New-York, 1963.
- W. FELLER, *An introduction to probability theory and its applications*, Vol. 2, Wiley, New-York, 1966.
- C.W. GARDINER, *Handbook of stochastic methods*, Second edition, Springer-Verlag, Berlin, 1985.
- N.G. VAN KAMPEN, *Stochastic processes in physics and chemistry*, Second edition, North-Holland, Amsterdam, 1992.
- R. KUBO, M. TODA and N. HASHITSUME, *Statistical physics II : nonequilibrium statistical mechanics*, Second edition, Springer-Verlag, Berlin, 1991.
- L. MANDEL and E. WOLF, *Optical coherence and quantum optics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
- A. PAPOULIS, *Probability, random variables, and stochastic processes*, McGraw-Hill, Singapour, 1984.
- F. REIF, *Fundamentals of statistical and thermal physics*, McGraw-Hill, New York, 1965.
- M.C. WANG and G.E. UHLENBECK, *On the theory of the Brownian motion II*, Rev. Mod. Phys. **17**, 323 (1945); reproduit dans *Selected papers on noise and stochastic processes* (N. WAX editor), Dover Publications, New York, 1954.

3. Thermodynamique linéaire des processus irréversibles (1) : affinités et flux

1. Introduction aux processus hors d'équilibre

La thermodynamique des processus irréversibles est une théorie macroscopique qui traite des états et des processus dans les systèmes hors d'équilibre thermodynamique. Elle permet – au moins lorsque les écarts à l'équilibre ne sont pas trop grands – de disposer d'un traitement unifié des processus de transport dans les milieux continus et des phénomènes de relaxation lors de l'approche de l'équilibre. Une telle théorie va donc au-delà de la thermodynamique d'équilibre, où seuls les processus “réversibles”, tels que le système considéré se trouve à chaque instant dans un état d'équilibre, peuvent être pris en compte.

Dans la thermodynamique hors d'équilibre, on s'intéresse à des processus *irréversibles*, qui sont en général induits par un apport extérieur d'énergie et de matière au système. Celui-ci est alors écarté de l'équilibre, ce qui produit des changements macroscopiques des variables thermodynamiques. Ces changements peuvent être observés de différentes manières. Par exemple, si des contraintes sont appliquées au système, le maintenant ainsi hors d'équilibre, celui-ci réagit en étant traversé par des flux : il est le siège de *phénomènes de transport*. Ou bien, des contraintes ayant été appliquées à un système, puis supprimées, celui-ci revient à l'équilibre : il s'agit là d'un processus de *relaxation*.

Non loin de l'équilibre, les phénomènes de transport obéissent à des lois phénoménologiques linéaires. Par exemple, si l'on applique un champ électrique à un gaz classique de particules chargées, ou bien aux électrons d'un métal ou aux porteurs de charge dans un semiconducteur, il en résulte un courant électrique qui, si le champ n'est pas trop intense, varie linéairement en fonction de celui-ci : c'est la *loi d'Ohm* (G. Ohm, 1822). Il existe bien d'autres exemples de lois phénoménologiques linéaires. Citons par exemple la *loi de l'écoulement visqueux* (I. Newton, 1687), la *loi de la conduction de la chaleur* (J. Fourier, 1811), la *loi de la diffusion* (A. Fick, 1855) ... On associe à ces phénomènes des *coefficients de transport*, la conductivité électrique, la viscosité, la conductivité thermique, le coefficient de diffusion ... , que l'on mesure expérimentalement.

Dans des systèmes complexes, les processus de transport sont fréquemment *couplés*. Par exemple, dans un mélange fluide à plusieurs constituants chimiques,

un gradient de température peut produire, outre un courant de chaleur (effet “direct”), un courant de diffusion (effet “indirect”). De même, un gradient de concentration peut produire, outre un courant de diffusion (effet “direct”), un courant de chaleur (effet “indirect”). Ce sont les phénomènes de *thermodiffusion*. Des phénomènes couplés sont également mis en jeu dans les *effets thermoélectriques*¹ (W. Thomson, 1854). De manière générale, la description de l’ensemble des effets directs et indirects nécessite l’introduction d’une matrice de *coefficients cinétiques*, reliés aux coefficients de transport. Les propriétés de symétrie du système permettent de réduire le nombre d’éléments de matrice indépendants : c’est le *principe de Curie* (P. Curie, 1894).

La théorie générale de ces phénomènes a fait de grands progrès grâce à L. Onsager (1931), qui, postulant un lien avec la physique microscopique, a établi des relations de symétrie ou d’antisymétrie entre les coefficients cinétiques décrivant des processus couplés. Ces relations sont la conséquence, au niveau macroscopique, de la réversibilité des équations microscopiques du mouvement, c’est-à-dire du fait qu’elles sont en général invariantes lorsque l’on change le signe du temps². Les *relations de réciprocité d’Onsager* sont extrêmement importantes : elles permettent notamment de réduire le nombre d’expériences nécessaires pour mesurer l’ensemble des coefficients de transport.

Enfin, la thermodynamique des processus irréversibles a pris sa forme actuelle à la suite des travaux de plusieurs physiciens – parmi lesquels I. Prigogine (1954), qui ont établi les relations générales de bilan gouvernant les systèmes hors d’équilibre.

2. Quelques rappels de thermodynamique d’équilibre

2.1. Le principe de maximum de l’entropie

Dans sa formulation moderne, due à H.B. Callen (1960), la thermodynamique d’équilibre se déduit d’un postulat sur l’existence et la propriété de maximum de l’entropie. Ce postulat est équivalent à la formulation traditionnelle des principes de la thermodynamique. La formulation à *la Callen* s’avère toutefois mieux adaptée que la formulation traditionnelle à l’extension de la thermodynamique à la description des processus irréversibles.

L’énoncé du postulat est le suivant.

- Les états d’équilibre d’un système sont paramétrés, au niveau macroscopique, par un certain nombre de variables extensives X_i . Pour tous les états d’équilibre, on peut définir une grandeur, appelée entropie et notée S , fonction positive, continue

¹ Voir le chapitre 5.

² Dans certains cas cependant, elles peuvent être modifiées. Par exemple, en présence d’un champ magnétique, les équations du mouvement ne sont invariantes par renversement du temps que si l’on renverse aussi le champ magnétique.

et différentiable des paramètres X_i ,

$$S = S(X_i), \quad (2.1)$$

et possédant la propriété d'additivité (extensivité) : l'entropie d'un système composé de plusieurs sous-systèmes est la somme des entropies des sous-systèmes constituants.

- Dans un système composé isolé, le relâchement d'une ou de plusieurs contraintes permet des échanges de grandeurs extensives entre les différents sous-systèmes. Ces échanges produisent des changements des paramètres X_i relatifs aux sous-systèmes, changements qui doivent être compatibles avec les contraintes restantes ainsi qu'avec les lois de conservation. Les valeurs prises à l'équilibre par les paramètres extensifs après relâchement d'une ou de plusieurs contraintes internes correspondent au maximum de l'entropie compatible avec les contraintes restantes.

2.2. Variables conservées, forces conjuguées et équations d'état

Parmi les variables extensives X_i figurent l'énergie interne et, pour un fluide, le volume et le nombre de molécules. Pour un mélange fluide, il faut en outre prendre en compte les nombres de molécules des différents constituants.

Lorsqu'un système est constitué de plusieurs parties homogènes (sous-systèmes), les X_i sont l'ensemble des variables telles que l'énergie, le volume, les nombres de molécules, ..., relatives à chacun des sous-systèmes. L'indice i désigne alors à la fois la nature de la variable et le sous-système. Ces paramètres sont des variables *conservées* : le changement de l'un d'entre eux est compensé par un changement opposé du paramètre correspondant relatif à une autre partie du système. Pour un mélange fluide, c'est le cas pour l'énergie interne, le volume et, en l'absence de réactions chimiques, pour les nombres de molécules de chaque espèce.

Plus généralement, dans un milieu continu, les X_i se réfèrent à chaque élément de volume, et l'indice i représente à la fois la nature de la variable et les coordonnées du point de l'espace. Il est alors approprié d'introduire, au lieu des variables extensives X_i elles-mêmes, leurs densités par unité de volume. Dans le cas d'un fluide, on introduit ainsi par exemple l'énergie par unité de volume $\epsilon(\mathbf{r})$ ou le nombre de particules par unité de volume $n(\mathbf{r})$.

La relation (2.1), qui donne l'entropie en fonction des paramètres extensifs, est appelée la *relation fondamentale*. Elle contient toute l'information thermodynamique sur le système. La différentielle de l'entropie s'écrit

$$dS = \sum_i \frac{\partial S}{\partial X_i} dX_i, \quad (2.2)$$

ou encore

$$dS = \sum_i F_i dX_i. \quad (2.3)$$

C'est la *relation de Gibbs*. Les F_i sont les paramètres intensifs conjugués des quantités conservées X_i . Les relations

$$F_i = \frac{\partial S}{\partial X_i} \quad (2.4)$$

sont les *équations d'état* du système.

Pour un fluide à plusieurs constituants chimiques en équilibre en l'absence de réactions chimiques, les paramètres extensifs conservés sont l'énergie interne E , le volume V et les nombres de molécules N_i des différents constituants, repérés par l'indice i . La relation fondamentale s'écrit

$$S = S(E, V, N_i, \dots). \quad (2.5)$$

La relation de Gibbs correspondante est

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \sum_i \frac{\mu_i}{T} dN_i, \quad (2.6)$$

où μ_i désigne le potentiel chimique par molécule du constituant d'indice i . Les paramètres intensifs conjugués de l'énergie, du volume et du nombre de molécules du constituant d'indice i sont respectivement $1/T$, p/T , et $-\mu_i/T$.

3. Description des processus irréversibles : affinités et flux

Au contraire des processus réversibles, les processus physiques réels, irréversibles, font toujours intervenir des états intermédiaires hors d'équilibre. Nous allons définir les *affinités* ou *forces généralisées*, qui produisent des processus irréversibles au sein d'un système, ainsi que les *flux*, qui décrivent la *réponse* du système à ces affinités. Les flux et les affinités sont les quantités fondamentales dans la description des processus irréversibles.

3.1. Variables lentes

Si un système isolé, constitué de plusieurs sous-systèmes, est préparé dans un état initial d'équilibre, et si, suite à la levée de certaines contraintes, certains paramètres extensifs X_i relatifs aux sous-systèmes peuvent évoluer par relaxation interne, ce système atteint un état final d'équilibre qui maximise l'entropie $S(X_i)$.

Si les X_i sont des variables *lentes*, les autres variables – microscopiques – relaxant très vite aux échelles de temps caractéristiques de l'évolution des X_i , le système se trouve à chaque instant dans un état d'*équilibre instantané* paramétré par les X_i . Il est alors possible de définir une *entropie instantanée* $S(X_i)$ à chaque étape de la relaxation des X_i .

Ceci suppose une *séparation d'échelles de temps*, que l'on peut écrire schématiquement sous la forme de l'inégalité

$$\tau_C \ll \tau_R. \quad (3.1)$$

Dans la formule ci-dessus, τ_C symbolise les temps caractéristiques des variables microscopiques tandis que τ_R symbolise les temps de relaxation des variables lentes X_i .

3.2. Affinités et flux dans un système composé de deux sous-systèmes

Les processus irréversibles les plus intéressants se produisent dans des milieux continus – par exemple, la conduction de la chaleur dans une barre où existe un gradient de température uniforme. Il est cependant plus simple, pour commencer, de traiter le cas d'un système "discret", composé par exemple de deux sous-systèmes pouvant échanger une grandeur extensive X_i globalement conservée.

Considérons donc un système isolé composé de deux sous-systèmes faiblement couplés et une grandeur thermodynamique extensive, globalement conservée, prenant les valeurs X_i et X'_i dans chacun des deux sous-systèmes. Comme l'ensemble est isolé et le couplage faible, on a :

$$X_i + X'_i = X_i^{(0)} = \text{const.} \quad (3.2)$$

Pour le système global, X_i comme X'_i constituent des variables internes. L'entropie totale $S^{(0)}$ est la somme des entropies de chacun des sous-systèmes :

$$S^{(0)} = S(X_i) + S'(X'_i). \quad (3.3)$$

Les valeurs d'équilibre de X_i et de X'_i sont déterminées par le maximum de l'entropie totale (3.3), c'est-à-dire par la condition

$$\left. \frac{\partial S^{(0)}}{\partial X_i} \right|_{X_i^{(0)}} = \left. \frac{\partial(S + S')}{\partial X_i} \right|_{X_i^{(0)}} = \frac{\partial S}{\partial X_i} - \frac{\partial S'}{\partial X'_i} = F_i - F'_i = 0. \quad (3.4)$$

Donc, si la quantité

$$\mathcal{F}_i = F_i - F'_i \quad (3.5)$$

est nulle, le système est à l'équilibre. Sinon, un processus irréversible prend place et ramène le système à l'état d'équilibre. La quantité \mathcal{F}_i agit ainsi comme une *force généralisée* qui pilote le processus de retour à l'équilibre. Les forces généralisées sont également appelées *affinités*.

Prenons l'exemple de deux systèmes séparés par une paroi *diatherme*³ et supposons que X_i représente l'énergie. L'affinité associée, dite *affinité conjuguée*, est alors $\mathcal{F}_i = 1/T - 1/T'$, où T et T' sont les températures de chacun des sous-systèmes. Si cette affinité est nulle, il n'y a pas de flux de chaleur à travers la paroi diatherme ; si en revanche elle n'est pas nulle, il y a un flux de chaleur. De même, si X_i représente le volume, l'affinité conjuguée est $\mathcal{F}_i = p/T - p'/T'$, où p et p' sont les pressions de chacun des sous-systèmes. Si cette affinité n'est pas nulle, il y a un échange de volume entre les deux sous-systèmes. Si X_i représente un nombre de molécules, l'affinité conjuguée est $\mathcal{F}_i = \mu'/T' - \mu/T$, où μ et μ' sont les potentiels chimiques par molécule de chacun des sous-systèmes. Si elle n'est pas nulle, il y a un échange de particules entre les deux sous-systèmes, c'est-à-dire un flux de particules.

De manière générale, on caractérise la *réponse* du système à la force appliquée par la vitesse de variation de la grandeur extensive X_i . Le *flux* correspondant J_i est défini par

$$J_i = \frac{dX_i}{dt}. \quad (3.6)$$

Dans l'exemple ci-dessus, chaque flux s'annule si l'affinité conjuguée s'annule, et, inversement, une affinité non nulle conduit à un flux conjugué non nul. De manière générale, c'est la relation entre flux et affinités qui caractérise les changements survenant au cours des processus irréversibles.

Dans le cas discret décrit ici, les affinités comme les flux ont un caractère scalaire.

3.3. Production d'entropie

Il est important d'identifier correctement les affinités dans chaque problème particulier. La méthode la plus appropriée consiste à considérer la vitesse de variation de l'entropie totale $S^{(0)}$ au cours d'un processus irréversible. Cette quantité est une fonction des variables extensives X_i . Sa vitesse de variation, appelée *production d'entropie*, est donc de la forme

$$\frac{dS^{(0)}}{dt} = \sum_i \frac{\partial S^{(0)}}{\partial X_i} \frac{dX_i}{dt}, \quad (3.7)$$

soit

$$\frac{dS^{(0)}}{dt} = \sum_i \mathcal{F}_i J_i. \quad (3.8)$$

³ Une paroi diatherme est une paroi permettant les échanges de chaleur.

La production d'entropie a une structure bilinéaire : c'est la somme des produits de chaque flux par l'affinité conjuguée.

Cette propriété de la production d'entropie n'est pas limitée au cas d'un système discret, mais se généralise à un milieu continu.

4. L'hypothèse de l'équilibre local

4.1. Formulation

La thermodynamique des processus irréversibles traite de *grands* systèmes que l'on peut considérer comme des milieux continus et supposer à chaque instant en *équilibre local*. Autrement dit, on imagine qu'à chaque instant on peut diviser le système, qui dans son ensemble est hors d'équilibre, en "cellules" de taille intermédiaire – assez petites pour que les propriétés thermodynamiques du système y varient peu, mais assez grandes pour pouvoir être traitées comme des sous-systèmes thermodynamiques en contact avec leur environnement. On peut alors définir des grandeurs thermodynamiques locales, uniformes à l'intérieur de chaque cellule, mais variant d'une cellule à l'autre.

4.2. Entropie locale

L'entropie locale par unité de volume est désignée par $\sigma(\mathbf{r})$. En ce qui concerne les autres grandeurs extensives⁴ X_i , on introduit leurs densités locales par unité de volume $\xi_i(\mathbf{r})$, telles par exemple que l'énergie par unité de volume $\epsilon(\mathbf{r})$ ou la masse par unité de volume $\rho(\mathbf{r})$. Pour des raisons pratiques, on introduit aussi les densités locales par unité de masse de l'entropie et des variables X_i , densités notées respectivement $s(\mathbf{r})$ et $x_i(\mathbf{r})$. On a

$$\sigma(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})s(\mathbf{r}) \quad (4.1)$$

et

$$\xi_i(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})x_i(\mathbf{r}). \quad (4.2)$$

Selon l'hypothèse de l'équilibre local, l'entropie locale est, à chaque instant, la même fonction des grandeurs thermodynamiques locales que l'entropie d'équilibre des grandeurs thermodynamiques d'équilibre. Autrement dit, la relation (2.3) donnant la différentielle de l'entropie est aussi valable localement. On écrit ainsi

$$dS = \sum_i \int F_i(\mathbf{r}) d\xi_i(\mathbf{r}), \quad (4.3)$$

ou, en utilisant les densités locales par unité de masse de l'entropie et des X_i ,

$$d(\rho s) = \sum_i F_i d(\rho x_i). \quad (4.4)$$

⁴ La dépendance par rapport à la coordonnée de l'espace étant écrite ici explicitement, l'indice i représente seulement la nature de la variable considérée.

Les paramètres intensifs locaux $F_i(\mathbf{r})$ sont donc à chaque instant définis par les dérivées fonctionnelles

$$F_i(\mathbf{r}) = \frac{\partial \sigma(\mathbf{r})}{\partial \xi_i(\mathbf{r})} = \frac{\delta S}{\delta \xi_i(\mathbf{r})}. \quad (4.5)$$

C'est ainsi par exemple que l'on définit une température locale $T(\mathbf{r})$, une pression locale $p(\mathbf{r})$ et un potentiel chimique local $\mu_i(\mathbf{r})$ pour les molécules d'espèce i . Les relations (4.5) sont les *équations d'état locales*. Elles ne dépendent pas des gradients appliqués. En effet, la relation (4.3) donnant la différentielle de l'entropie ayant la même forme que la relation d'équilibre thermodynamique (2.3), les équations d'état locales que l'on en déduit ont la même forme que les équations d'état d'équilibre (2.4).

Dans le cas d'un fluide, le mécanisme assurant la tendance vers un équilibre peut être décrit en termes de collisions entre les molécules. L'équilibre local ne peut être réalisé que si ces collisions sont suffisamment fréquentes⁵.

4.3. Critère de validité

La subdivision en cellules d'équilibre local peut se faire sur une base physique s'il existe une longueur intrinsèque λ telle que le nombre de particules dans une cellule de volume λ^3 , $N_i = (N/V)\lambda^3$, n'ait que de petites fluctuations relatives ($\delta N_i/N_i \ll 1$). Dans ce cas, on peut en effet traiter la cellule d'équilibre local comme un système thermodynamique.

Une échelle de longueur intrinsèque de ce type existe dans les gaz : c'est la distance typique qu'une molécule parcourt entre deux collisions, appelée *libre parcours moyen*, et désignée en général par l . On peut alors choisir $\lambda = l$. Par exemple, dans le cas de l'argon à la température ambiante et à la pression atmosphérique, la densité est $n \sim 3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, le libre parcours moyen est $l \sim 10^{-5} \text{ cm}$, de sorte que le nombre de molécules dans une cellule d'équilibre local est $N_i = nl^3 \sim 3 \times 10^4$. Ce nombre est assez grand pour que l'on puisse négliger les fluctuations et faire de la thermodynamique. Les fluctuations relatives $\delta N_i/N_i$ sont en effet d'ordre $1/\sqrt{N_i}$, c'est-à-dire 5×10^{-3} , ce qui justifie l'utilisation de la thermodynamique dans la cellule.

Pour permettre l'évolution globale du système, les cellules d'équilibre local doivent être ouvertes au transport d'énergie et de matière. Pour que l'équilibre local soit maintenu, les gradients appliqués doivent induire dans chaque cellule des changements relatifs des grandeurs thermodynamiques inférieurs ou égaux aux fluctuations d'équilibre. Un critère d'équilibre local pourra donc être le suivant : si une propriété thermodynamique locale \mathcal{P} a des fluctuations d'équilibre $\delta \mathcal{P}$ dans une cellule de taille λ , et si un gradient extérieur produit un changement $\Delta \mathcal{P} = \lambda |\nabla \mathcal{P}|$

⁵ Ainsi, l'équilibre local peut ne pas être réalisé dans un gaz très raréfié où il n'y a pas suffisamment de collisions pour thermaliser les particules (un tel gaz est appelé *gaz de Knudsen*).

sur une distance λ , l'équilibre local pour la propriété \mathcal{P} sera maintenu si

$$\frac{\Delta\mathcal{P}}{\mathcal{P}} < \frac{\delta\mathcal{P}}{\mathcal{P}} \ll 1. \quad (4.6)$$

Examinons par exemple le critère (4.6), appliqué à la température, dans le cas de l'argon à la température ambiante et à la pression atmosphérique. Il fournit l'ordre de grandeur du gradient de température maximal acceptable pour que le gaz reste en équilibre local :

$$\frac{l|\nabla T|}{T} < \frac{\delta T}{T} \sim \frac{1}{\sqrt{N_i}} \sim 5 \times 10^{-3}. \quad (4.7)$$

En reprenant la valeur du libre parcours moyen citée plus haut, on trouve que l'hypothèse de l'équilibre local en température reste valable tant que le gradient de température ne dépasse pas 10^5 K.cm^{-1} (ce qui assure de fait à cette hypothèse un large domaine de validité).

5. Affinités et flux dans un milieu continu en équilibre local

5.1. Équations de bilan

Considérons un système macroscopique constitué par un milieu continu confiné dans un volume V borné par une surface fermée Σ . Chaque grandeur thermodynamique extensive (conservée ou non) $A(t)$ peut s'écrire sous la forme⁶

$$A(t) = \int_V \rho(\mathbf{r}, t) a(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}, \quad (5.1)$$

où $a(\mathbf{r}, t)$ représente la densité par unité de masse de la grandeur $A(t)$.

Plus précisément, on s'intéresse ici aux bilans de masse, de quantité de mouvement et d'énergie dans un milieu fluide. Notons que, dans le cas de la masse et de l'énergie, la grandeur $A(t)$ est de caractère scalaire tandis que, dans le cas de la quantité de mouvement, elle est de caractère vectoriel.

L'équation de bilan globale pour une grandeur scalaire $A(t)$ s'écrit

$$\frac{dA(t)}{dt} + \int_{\Sigma} \mathbf{J}_A \cdot \mathbf{n} d\Sigma = \int_V \sigma_A d\mathbf{r}, \quad (5.2)$$

où \mathbf{n} représente le vecteur unitaire normal à la surface Σ , orienté vers l'extérieur. Dans cette équation, σ_A est la *densité de source* (ou, le cas échéant, de "puits")

⁶ La notion de grandeur extensive n'est définie sans ambiguïté qu'en l'absence de forces à longue portée telles que les forces électriques ou magnétiques dans un milieu polarisé ou aimanté. En présence de telles forces, l'énergie acquiert en effet une dépendance par rapport à la forme du système, ce qui correspond à l'existence d'un champ dépolarisant. Des problèmes de ce type apparaissent aussi dans les milieux élastiques. De manière générale, l'existence de forces à longue portée empêche de définir une densité locale.

de A dans le volume V et \mathbf{J}_A est la densité de courant ou *flux*⁷ de A à travers la surface Σ . En utilisant la formule de Green, on réécrit l'équation (5.2) sous la forme équivalente

$$\frac{dA(t)}{dt} + \int_V (\nabla \cdot \mathbf{J}_A) d\mathbf{r} = \int_V \sigma_A d\mathbf{r}. \quad (5.3)$$

L'équation (5.3) étant valable pour tout volume V , on en déduit, en chaque point,

$$\frac{\partial(\rho a)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_A = \sigma_A. \quad (5.4)$$

L'équation (5.4) est une *équation de bilan locale*.

Pour les grandeurs extensives conservées X_i , pour lesquelles il n'y a par définition ni source ni puits ($\sigma_{X_i} = 0$), l'équation de bilan locale prend la forme d'une équation de conservation, dite *équation de continuité*,

$$\frac{\partial(\rho x_i)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_i = 0, \quad (5.5)$$

où \mathbf{J}_i désigne le flux de X_i .

Pour une grandeur vectorielle telle que la quantité de mouvement, la forme prise par l'équation de bilan – qui, en l'absence de forces extérieures appliquées, est aussi une équation de conservation – est plus compliquée. Notamment, la densité de flux correspondante est un tenseur.

5.2. Source d'entropie et flux d'entropie

L'entropie, quant à elle, est une grandeur extensive non conservée. L'équation de bilan global pour l'entropie,

$$\frac{dS}{dt} + \int_{\Sigma} \mathbf{J}_S \cdot \mathbf{n} d\Sigma = \int_V \sigma_S d\mathbf{r}, \quad (5.6)$$

est de la forme

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_e}{dt} + \frac{dS_i}{dt}, \quad (5.7)$$

où le terme $dS_e/dt = - \int_{\Sigma} \mathbf{J}_S \cdot \mathbf{n} d\Sigma$ est la contribution à dS/dt due à l'échange d'entropie entre le système et son environnement et où le terme $dS_i/dt = \int_V \sigma_S d\mathbf{r}$, appelé *production d'entropie*, ou *dissipation*, est lié à des changements internes au système. La production d'entropie est en fait la vitesse de variation de l'entropie de l'ensemble isolé global constitué par le système considéré et son environnement⁸.

⁷ En toute rigueur, la *densité de flux*. Étant donné qu'aucune ambiguïté n'est possible, l'usage est de laisser de côté le mot densité.

⁸ L'environnement est un thermostat ou un réservoir avec lequel le système est en contact. Il est considéré ici comme très peu perturbé par les processus dans lesquels il est impliqué. Autrement dit, tous les processus qui le concernent sont supposés réversibles, sans production d'entropie.

Elle est donc nécessairement positive ou nulle. Les phénomènes irréversibles, qui contribuent à une production d'entropie positive, sont aussi appelés pour cette raison *phénomènes dissipatifs*.

L'équation de bilan locale associée à l'équation (5.6) est :

$$\frac{\partial(\rho s)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_S = \sigma_S. \quad (5.8)$$

Ce n'est évidemment pas une équation de conservation. Dans l'équation (5.8), \mathbf{J}_S et σ_S sont respectivement le *flux d'entropie* et la *source d'entropie*. Cette dernière quantité est nécessairement positive ou nulle.

5.3. Affinités et flux

Il est nécessaire de disposer d'une expression explicite de la source d'entropie σ_S . Une telle expression permettra en effet d'identifier facilement les affinités dans les systèmes continus en équilibre thermodynamique local. Nous établirons ici l'expression de σ_S dans le cas particulier d'un milieu continu en équilibre mécanique local en l'absence de réactions chimiques. Cette approche simplifiée, si elle ne permet pas de traiter des problèmes tels que la dissipation dans les fluides visqueux, permet de faire apparaître facilement la structure de l'expression de la source d'entropie.

Selon l'hypothèse de l'équilibre local, l'entropie locale est la même fonction des grandeurs thermodynamiques locales que l'entropie d'équilibre des grandeurs thermodynamiques d'équilibre. Sa différentielle est donc de la forme (4.3), ce qui suggère de définir le flux d'entropie \mathbf{J}_S comme

$$\mathbf{J}_S = \sum_i F_i \mathbf{J}_i, \quad (5.9)$$

où \mathbf{J}_i est le flux de la grandeur extensive conservée X_i . Le premier terme intervenant dans la formule (5.8) pour σ_S est, d'après l'équation (4.4),

$$\frac{\partial(\rho s)}{\partial t} = \sum_i F_i \frac{\partial(\rho x_i)}{\partial t}. \quad (5.10)$$

Le second terme se calcule comme suit :

$$\nabla \cdot \mathbf{J}_S = \nabla \cdot \left(\sum_i F_i \mathbf{J}_i \right) = \sum_i \nabla F_i \cdot \mathbf{J}_i + \sum_i F_i \nabla \cdot \mathbf{J}_i. \quad (5.11)$$

La source d'entropie σ_S (formule (5.8)) devient alors

$$\sigma_S = \sum_i F_i \frac{\partial(\rho x_i)}{\partial t} + \sum_i \nabla F_i \cdot \mathbf{J}_i + \sum_i F_i \nabla \cdot \mathbf{J}_i. \quad (5.12)$$

En utilisant les équations de continuité (5.5) pour les variables extensives conservées, on remarque que le premier et le troisième terme de l'expression ci-dessus de σ_S se compensent. On en déduit l'expression de la source d'entropie :

$$\sigma_S = \sum_i \nabla F_i \cdot \mathbf{J}_i. \quad (5.13)$$

On introduit alors l'affinité

$$\mathcal{F}_i = \nabla F_i, \quad (5.14)$$

ce qui permet d'écrire σ_S sous la forme

$$\sigma_S = \sum_i \mathcal{F}_i \cdot \mathbf{J}_i \quad (5.15)$$

La formule (5.15) est l'équation fondamentale de la thermodynamique irréversible dans un milieu continu. Les flux sont les densités de courant \mathbf{J}_i des grandeurs extensives conservées (équation (5.5)) et non plus les dérivées de celles-ci par rapport au temps comme dans un système discret. Quant aux affinités, comme le montre la formule (5.14), ce sont les gradients des paramètres intensifs locaux et non plus, comme dans le cas discret, les différences entre les valeurs de ceux-ci dans deux sous-systèmes voisins. Comme dans un système discret en revanche, la source d'entropie possède la structure bilinéaire de somme des produits de chaque flux par l'affinité conjuguée.

De manière plus explicite, dans un milieu continu en équilibre mécanique local et en l'absence de réactions chimiques, on écrit

$$\sigma_S = \mathbf{J}_E \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + \sum_i \mathbf{J}_{N_i} \cdot \nabla \left(-\frac{\mu_i}{T} \right), \quad (5.16)$$

où \mathbf{J}_E désigne le flux d'énergie et \mathbf{J}_{N_i} le flux des particules d'espèce i . On réécrit souvent l'expression ci-dessus en faisant intervenir le *flux d'entropie* \mathbf{J}_S . Celui-ci est relié à \mathbf{J}_E et aux \mathbf{J}_{N_i} par la formule (5.9), qui s'écrit plus explicitement

$$\mathbf{J}_S = \frac{1}{T} \mathbf{J}_E - \sum_i \frac{\mu_i}{T} \mathbf{J}_{N_i}. \quad (5.17)$$

Il vient ainsi :

$$\sigma_S = -\frac{1}{T} \mathbf{J}_S \cdot \nabla T - \frac{1}{T} \mathbf{J}_{N_i} \cdot \nabla \mu_i. \quad (5.18)$$

Revenons à la formule (5.15) pour σ_S . Établie dans le cas particulier d'un fluide en équilibre mécanique local et en l'absence de réactions chimiques, cette expression ne constitue pas la forme la plus générale de la source d'entropie dans

un milieu continu. De manière générale, différents types de processus irréversibles, de caractères tensoriels différents, peuvent en effet se produire dans un tel milieu. Les réactions chimiques sont des processus scalaires, les transports de chaleur et de matière sont des processus vectoriels, tandis que le transport visqueux est un processus tensoriel d'ordre 2. La structure bilinéaire de la source d'entropie est toutefois générale.

Bibliographie

- R. BALIAN, *From microphysics to macrophysics*, Vol. 1, Springer-Verlag, Berlin, 1991.
- R. BALIAN, *From microphysics to macrophysics*, Vol. 2, Springer-Verlag, Berlin, 1992.
- H.B. CALLEN, *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*, Second edition, Wiley, New York, 1985.
- B. DIU, C. GUTHMANN, D. LEDERER et B. ROULET, *Physique statistique*, Hermann, Paris, 1989.
- S.R. DE GROOT and P. MAZUR, *Non-equilibrium thermodynamics*, North-Holland, Amsterdam, 1962.
- H.J. KREUZER, *Nonequilibrium thermodynamics and its statistical foundations*, Clarendon Press, Oxford, 1981.
- L. LANDAU et E. LIFCHITZ, *Physique statistique, première partie*, Troisième édition, Éditions Mir, Moscou, 1984.
- D.A. MCQUARRIE, *Statistical mechanics*, Harper Collins Publishers, New York, 1976.
- A. MUNSTER, *Thermodynamique des processus irréversibles*, INSTN et PUF, Paris, 1966.
- G. NICOLIS and I. PRIGOGINE, *Self-organization in nonequilibrium systems*, Wiley, New York, 1977.
- P. NOZIÈRES, *Cours du Collège de France*, non publié, 1993–1994.
- I. PRIGOGINE, *Thermodynamics of irreversible processes*, Wiley, New York, 1955.
- L.E. REICHL, *A modern course in statistical physics*, Arnold, Great Britain, 1980.
- C. VIDAL, G. DEWEL et P. BORCKMANS, *Au-delà de l'équilibre*, Hermann, Paris, 1994.

4. Thermodynamique linéaire des processus irréversibles (2) : réponse linéaire

1. Réponse linéaire

Dans un milieu continu en équilibre local, les flux en un point donné de l'espace et à un instant donné dépendent des valeurs des affinités en ce point et à cet instant¹ :

$$J_i = J_i(\mathcal{F}_1, \mathcal{F}_2, \dots). \quad (1.1)$$

Chaque flux peut dépendre non seulement de l'affinité conjuguée (effet “direct”), mais aussi des autres affinités (effets “indirects”). Comme les flux sont nuls si les affinités sont nulles, le développement des flux en fonction des affinités ne possède pas de terme constant. Si l'on s'arrête au premier ordre, ce qui est possible lorsque les écarts à l'équilibre sont faibles², ce développement se réduit à

$$J_i(\mathbf{r}, t) = \sum_k L_{ik} \mathcal{F}_k(\mathbf{r}, t), \quad (1.2)$$

soit, en abrégé :

$$J_i = \sum_k L_{ik} \mathcal{F}_k. \quad (1.3)$$

La réponse du système est locale et instantanée. Les quantités L_{ik} sont appelées *coefficients cinétiques*. Ce sont des fonctions des valeurs d'équilibre thermodynamique des paramètres intensifs F_i tels que la pression ou la température :

$$L_{ik} = L_{ik}(F_1, F_2, \dots). \quad (1.4)$$

¹ Dans ce paragraphe, pour simplifier l'écriture, les symboles J_i et \mathcal{F}_i servent à désigner aussi bien des flux et des affinités scalaires que les composantes de flux et d'affinités vectoriels et/ou tensoriels. L'indice i désigne donc ici à la fois la nature de la variable conservée impliquée et, s'il y a lieu, la composante pertinente.

² Le domaine de validité de l'hypothèse de linéarité doit être étudié au cas par cas. Il n'est pas nécessairement le même que celui de l'équilibre local, et peut se révéler beaucoup plus étroit, par exemple dans le cas de réactions chimiques.

Ils ne dépendent pas des contraintes maintenant le système hors d'équilibre, telles que les gradients de pression ou de température. La *matrice des coefficients cinétiques* \mathbf{L} caractérise la *réponse linéaire* du système. Les coefficients cinétiques sont reliés directement aux coefficients de transport phénoménologiques, déterminés expérimentalement.

Compte tenu de la forme (1.3) des flux, la source d'entropie σ_S , somme des produits de chaque flux par l'affinité conjuguée, s'écrit dans un système linéaire sous la forme

$$\sigma_S = \sum_{ik} L_{ik} \mathcal{F}_i \mathcal{F}_k. \quad (1.5)$$

Comme σ_S est nécessairement positive ou nulle, les éléments diagonaux L_{ii} de la matrice \mathbf{L} sont positifs ou nuls, et les éléments non diagonaux satisfont des inégalités telles que

$$L_{ii} L_{kk} \geq \frac{1}{4} (L_{ik} + L_{ki})^2. \quad (1.6)$$

Par ailleurs, notons que seule la partie symétrique $\mathbf{L}^{(s)}$ de la matrice \mathbf{L} contribue à la production d'entropie (dissipation) :

$$\sigma_S = \sum_{ik} L_{ik} \mathcal{F}_i \mathcal{F}_k = \sum_{ik} L_{ik}^{(s)} \mathcal{F}_i \mathcal{F}_k. \quad (1.7)$$

Dans le cas d'effets qui impliqueraient des variations rapides dans l'espace et dans le temps, on ne pourrait pas faire l'hypothèse de l'équilibre local. Il serait alors nécessaire de remplacer les relations (1.2) décrivant la réponse locale et instantanée par des lois empiriques définissant des coefficients de transport *non locaux* et *retardés*, c'est-à-dire, en d'autres termes, dépendant du vecteur d'onde et de la fréquence. De tels effets, qui se situent au-delà du cadre de la thermodynamique linéaire des processus irréversibles, seront étudiés par des méthodes de mécanique statistique.

2. Quelques exemples simples de coefficients de transport

Les résultats expérimentaux sont habituellement exprimés à l'aide de variables qui ne sont pas nécessairement celles intervenant dans les équations théoriques générales, formulées en termes d'affinités et de flux. Par exemple, le courant de chaleur produit par une inhomogénéité de température s'exprime usuellement en fonction de ∇T plutôt qu'en fonction de l'affinité $\nabla(1/T)$. De manière générale, au lieu des coefficients cinétiques L_{ik} , on préfère utiliser en pratique des *coefficients de transport*. Ce sont les coefficients de transport, directement reliés aux expériences, qui interviennent notamment dans les lois linéaires phénoménologiques.

À titre d'exemples simples, nous allons présenter les coefficients de transport (et les coefficients cinétiques) associés à la loi d'Ohm de la conduction électrique, à la loi de Fick de la diffusion et à la loi de Fourier de la conduction de la chaleur.

2.1. Conductivité électrique

Un champ électrique $\mathbf{E} = -\nabla\phi$ est appliqué à un gaz classique de particules chargées, ou bien aux électrons d'un métal ou aux porteurs de charge d'un semiconducteur. Le système considéré est macroscopiquement neutre, et maintenu à température uniforme. Il est traversé par un courant électrique dont la densité \mathbf{J} dépend linéairement du champ électrique appliqué si ce dernier n'est pas trop intense. C'est la *loi d'Ohm*,

$$\boxed{\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}}, \quad (2.1)$$

où σ représente la *conductivité électrique*. Dans un solide cristallin, la conductivité électrique est un tenseur de composantes $\sigma_{\alpha\beta}$. Si les porteurs de charge ont une charge q , la densité de courant électrique \mathbf{J} est reliée au flux de particules \mathbf{J}_N par $\mathbf{J} = q \mathbf{J}_N$.

En présence d'un champ électrique $\mathbf{E} = -\nabla\phi$, l'affinité conjuguée de \mathbf{J}_N n'est pas $\nabla(-\mu/T)$, mais $\nabla(-\bar{\mu}/T)$, où $\bar{\mu} = \mu + q\phi$ est le potentiel électrochimique. En effet, il est alors nécessaire d'inclure dans l'énergie libre F l'énergie électrostatique, égale à $q\phi$ par particule. En dérivant F par rapport au nombre de particules, on obtient alors, non pas le potentiel chimique μ , mais le potentiel électrochimique $\bar{\mu}$.

Supposons pour simplifier le milieu isotrope. Le tenseur de conductivité électrique est alors proportionnel à la matrice unité $\delta_{\alpha\beta}$: $\sigma_{\alpha\beta} = \sigma\delta_{\alpha\beta}$. La formule (1.3) de la théorie générale s'écrit ici

$$\mathbf{J}_N = L_{NN} \nabla\left(-\frac{\bar{\mu}}{T}\right), \quad (2.2)$$

avec un coefficient cinétique L_{NN} scalaire. À température et densité de porteurs uniformes, $\nabla\bar{\mu} = -q\mathbf{E}$. La comparaison avec la loi d'Ohm (2.1) permet de relier σ et L_{NN} :

$$\sigma = \frac{q^2}{T} L_{NN}. \quad (2.3)$$

2.2. Coefficient de diffusion

Considérons des particules dissoutes ou suspendues dans un fluide, par exemple des molécules d'une espèce différente de celle composant majoritairement le fluide³, ou bien encore des poussières de petites dimensions en suspension ... Si, à un certain instant, par suite d'une perturbation extérieure ou d'une fluctuation spontanée, la densité n'est pas uniforme spatialement, il apparaît un flux de particules non nul \mathbf{J}_N qui, une fois la contrainte extérieure relâchée, tend à rétablir une densité spatialement uniforme. C'est le phénomène de diffusion.

³ Il s'agit alors d'un soluté dans un solvant.

À température uniforme, le flux de particules dépend en général linéairement du gradient de leur densité, si celui-ci n'est pas trop grand. C'est la *loi de Fick*,

$$\boxed{\mathbf{J}_N = -D \nabla n,} \quad (2.4)$$

où D est le *coefficient de diffusion*. Ce peut être dans certains cas un tenseur de composantes $D_{\alpha\beta}$.

Dans un milieu isotrope, le tenseur de diffusion est proportionnel à la matrice unité $\delta_{\alpha\beta}$: $D_{\alpha\beta} = D\delta_{\alpha\beta}$. La formule (1.3) de la théorie générale s'écrit, à l'aide du coefficient cinétique scalaire L_{NN} ,

$$\mathbf{J}_N = L_{NN} \nabla \left(-\frac{\mu}{T} \right). \quad (2.5)$$

Considérons par exemple le cas d'un mélange fluide binaire dilué, c'est-à-dire à deux constituants, le solvant et le soluté, en équilibre mécanique à pression uniforme, et à température uniforme. Le gradient de potentiel chimique $\nabla\mu$ ne dépend que du gradient de concentration ∇n du soluté :

$$\nabla\mu = \left. \frac{\partial\mu}{\partial n} \right|_T \nabla n. \quad (2.6)$$

La comparaison entre la formule (2.5) et la loi de Fick (2.4) permet alors de relier le coefficient de diffusion D au coefficient cinétique L_{NN} :

$$D = \left. \frac{1}{T} \frac{\partial\mu}{\partial n} \right|_T L_{NN}. \quad (2.7)$$

2.3. Relation d'Einstein

Les coefficients de transport σ (conductivité électrique) et D (coefficient de diffusion) sont tous deux reliés au même coefficient cinétique L_{NN} . En éliminant ce dernier entre les expressions (2.3) et (2.7) de σ et de D , on obtient :

$$D = \sigma \frac{1}{q^2} \left. \frac{\partial\mu}{\partial n} \right|_T. \quad (2.8)$$

Il est usuel d'introduire ici une quantité microscopique, la *mobilité de dérive* μ_D des porteurs de charge, qui est, par définition, la vitesse de dérive moyenne acquise par les porteurs dans un champ unité. Elle est directement reliée à la conductivité par l'équation

$$\sigma = nq\mu_D. \quad (2.9)$$

La formule (2.8) s'écrit alors comme une relation entre D et μ_D :

$$D = \mu_D \frac{n}{q} \frac{\partial \mu}{\partial n} \Big|_T. \quad (2.10)$$

Cette relation entre coefficient de diffusion et mobilité est extrêmement importante. Son existence conduit à penser qu'au voisinage de l'équilibre, la réponse (linéaire) du système à une perturbation extérieure – réponse caractérisée par la mobilité – et les fluctuations à l'équilibre – caractérisées par le coefficient de diffusion – mettent en jeu les mêmes mécanismes microscopiques. On observe ici, dans un cas particulier, un comportement général des systèmes au voisinage de l'équilibre thermodynamique.

Pour expliciter la formule (2.10), il faut connaître la dérivée partielle $(\partial \mu / \partial n)_T$.

- *Gaz non dégénéré de porteurs de charges sans interactions*

Pour un gaz parfait classique, on a, quelle que soit la dimensionnalité du système,

$$\frac{\partial \mu}{\partial n} \Big|_T = \frac{kT}{n}, \quad (2.11)$$

où k désigne la constante de Boltzmann. La relation (2.10) s'écrit

$$\frac{D}{\mu_D} = \frac{kT}{q}. \quad (2.12)$$

C'est la relation d'Einstein, que nous retrouverons lors de l'étude du mouvement brownien⁴.

- *Gaz de fermions sans interactions à température nulle*

On a

$$\frac{\partial \mu}{\partial n} \Big|_{T=0K} = \frac{1}{n(\epsilon_F)}, \quad (2.13)$$

où $n(\epsilon_F)$ est la densité d'états par unité de volume au niveau de Fermi. On a, pour un gaz de fermions à trois dimensions,

$$n(\epsilon_F) = \frac{mk_F}{\pi^2 \hbar^2}, \quad n = \frac{k_F^3}{3\pi^2}, \quad (2.14)$$

où k_F désigne le vecteur d'onde de Fermi. La relation (2.10) entre D et μ_D s'écrit dans ce cas

$$\frac{D}{\mu_D} = \frac{2}{3} \frac{\epsilon_F}{q}, \quad (2.15)$$

⁴ Voir le chapitre 25.

soit, en introduisant la température de Fermi⁵ T_F ,

$$\boxed{\frac{D}{\mu_D} = \frac{kT_F}{q}}. \quad (2.16)$$

Cette dernière forme de la relation entre coefficient de diffusion et mobilité ne dépend pas de la dimensionnalité du système. Notons qu'elle se déduit simplement de la relation classique (2.12) en y remplaçant T par T_F .

2.4. Conductivité thermique

Si l'on applique un gradient de température à un solide, il en résulte, si le gradient appliqué n'est pas trop fort, un flux d'énergie dépendant linéairement de celui-ci. C'est la *loi de Fourier*,

$$\boxed{\mathbf{J}_E = -\kappa \nabla T}, \quad (2.17)$$

où κ représente la *conductivité thermique*. Dans un solide cristallin, la conductivité thermique est un tenseur de composantes $\kappa_{\alpha\beta}$.

Considérons un solide isolant, dans lequel la conduction de la chaleur s'effectue via les phonons. Comme le nombre de phonons n'est pas conservé, leur potentiel chimique est nul. Le flux d'énergie ne contient donc pas de terme⁶ en $\nabla(-\mu/T)$. Si le milieu est isotrope en ce qui concerne la conduction de la chaleur, le tenseur de conductivité thermique est proportionnel à la matrice unité $\delta_{\alpha\beta}$: $\kappa_{\alpha\beta} = \kappa\delta_{\alpha\beta}$. La formule (1.3) de la théorie générale s'écrit ici

$$\mathbf{J}_E = L_{EE} \nabla\left(\frac{1}{T}\right), \quad (2.18)$$

avec un coefficient cinétique L_{EE} scalaire. La comparaison avec la loi de Fourier (2.17) permet de relier la conductivité thermique κ d'un isolant avec L_{EE} :

$$\kappa = \frac{1}{T^2} L_{EE}. \quad (2.19)$$

3. Principe de Curie

Dans tous les exemples cités ci-dessus, les effets décrits sont des effets "directs", dans lesquels une affinité produit uniquement un flux de sa quantité conjuguée. Mais une affinité donnée peut également produire des "effets indirects",

⁵ Pour le gaz à trois dimensions considéré ici, on a $\epsilon_F = \frac{3}{2} kT_F$.

⁶ Comme nous le verrons au chapitre 5, la situation est différente dans un conducteur, où la conduction thermique est essentiellement due aux porteurs de charge.

c'est-à-dire des flux d'autres quantités que sa quantité conjuguée. C'est par exemple le cas des effets thermoélectriques⁷. Dans la plupart des systèmes cependant, les composantes des différents flux ne dépendent pas en fait de toutes les affinités. C'est une conséquence du *principe de symétrie* ou *principe de Curie* (P. Curie, 1894).

Ce principe peut être énoncé de la manière suivante : “lorsque certaines causes produisent certains effets, les éléments de symétrie des causes doivent se retrouver dans les effets produits ; lorsque certains effets révèlent une certaine dissymétrie, cette dissymétrie doit se retrouver dans les causes qui leur ont donné naissance”. De manière générale, dans l'énoncé du principe de Curie, on entend par “cause” un système physique avec son environnement (champs extérieurs, champ de contraintes, ...) et par “effet” une propriété physique. Toutefois, le principe de Curie ne s'applique sous la forme simple énoncée ici que si l'effet considéré est unique. S'il n'en est pas ainsi, un effet peut avoir moins d'éléments de symétrie que la cause (une solution particulière d'un problème peut avoir moins de symétries que les données de ce problème).

Le principe de Curie a plusieurs conséquences importantes pour la thermodynamique linéaire des processus irréversibles⁸.

- Dans un milieu isotrope, les flux et les affinités dont les ordres tensoriels diffèrent d'une unité (par exemple, scalaire et vecteur) ne peuvent pas être couplés. En effet, si dans la relation de couplage (1.3), la différence des ordres tensoriels entre les flux et les affinités était impaire, les coefficients⁹ $L_{ik}^{\alpha\beta}$ seraient les composantes d'un tenseur d'ordre impair. Un tel tenseur ne peut pas rester invariant par rapport aux rotations. Les systèmes isotropes ne peuvent donc être caractérisés que par des coefficients phénoménologiques scalaires ou d'ordre tensoriel pair.

- Dans un milieu isotrope, le transport de quantités scalaires telles que le nombre de particules ou l'énergie fait intervenir des tenseurs tels que $L_{NN}^{\alpha\beta} \dots$, proportionnels à la matrice unité $\delta_{\alpha\beta}$: $L_{NN}^{\alpha\beta} = L_{NN} \delta_{\alpha\beta}$.

- Plus généralement, dans un milieu anisotrope, par exemple dans un milieu cristallin invariant par rapport à certaines transformations d'un groupe de symétrie, la prise en considération des propriétés de symétrie permet de réduire le nombre des coefficients cinétiques. Ainsi, dans un cristal cubique, les tenseurs tels que $L_{NN}^{\alpha\beta} \dots$, relatifs aux transport de quantités scalaires, sont de la forme $L_{NN}^{\alpha\beta} = L_{NN} \delta_{\alpha\beta} \dots$, comme dans un milieu isotrope. Il en est de même des tenseurs de conductivité électrique, de conductivité thermique et de diffusion, qui sont respectivement de la forme $\sigma_{\alpha\beta} = \sigma \delta_{\alpha,\beta}$, $\kappa_{\alpha\beta} = \kappa \delta_{\alpha,\beta}$ et $D_{\alpha\beta} = D \delta_{\alpha,\beta}$.

⁷ Voir le chapitre 5.

⁸ Dans le domaine linéaire, l'énoncé simple ci-dessus suffit.

⁹ Les indices $i, k \dots$ désignent ici la nature de la variable conservée et les exposants $\alpha, \beta \dots$ les composantes pertinentes.

4. Relations de réciprocité d'Onsager

En 1931, L. Onsager a avancé l'idée que des relations entre coefficients cinétiques, appelées *relations de réciprocité*, doivent exister dans tous les systèmes thermodynamiques dans lesquels les phénomènes de transport et de relaxation sont convenablement décrits par des lois phénoménologiques linéaires. Les relations d'Onsager permettent en pratique de réduire le nombre de coefficients de transport indépendants.

Ces relations concernent les éléments non diagonaux de la matrice \mathbf{L} , qui décrivent des effets "indirects". Elles proviennent de la réversibilité des équations microscopiques du mouvement, c'est-à-dire de leur invariance lorsque l'on y change le signe du temps : $t \rightarrow -t$, à condition toutefois, le cas échéant, de changer en même temps le signe du champ magnétique ou du vecteur rotation¹⁰. Avant d'écrire les relations de réciprocité qui résultent de cette invariance, il convient d'examiner la façon dont se comportent par renversement du temps les densités x_i des variables extensives conservées ainsi que les affinités \mathcal{F}_i . De manière générale, l'entropie ne dépendant pas de la direction du temps, la source d'entropie σ_S est une fonction impaire de t . Chaque affinité est donc de la parité opposée à celle de son flux conjugué.

Des grandeurs telles que la densité d'énergie, la densité de particules, ou les variables chimiques (densités de particules des différents constituants) sont invariantes par renversement du temps. On dit encore qu'elles sont paires, ou que leur *signature* est $\epsilon_i = +1$. Les flux J_i de ces grandeurs sont impairs. À l'inverse, une grandeur telle que la densité de quantité de mouvement change de signe par renversement du temps. C'est une grandeur impaire, de signature $\epsilon_i = -1$. Le flux (tensoriel) de cette grandeur est pair.

4.1. Relations d'Onsager

Dans le cas le plus simple où les densités x_i et x_k sont invariantes par renversement du temps, les relations d'Onsager s'écrivent

$$\boxed{L_{ik} = L_{ki}.} \quad (4.1)$$

Par exemple, un gradient de température produit un flux d'énergie, mais peut également produire un flux de particules, même lorsque la variable $-\mu/T$ conjuguée du nombre de particules est uniforme. Inversement, même lorsque la température est uniforme, un gradient de potentiel chimique peut produire un flux d'énergie en même temps qu'un flux de particules. Si \mathbf{J}_N et \mathbf{J}_E désignent les flux de particules

¹⁰ En mécanique classique, le renversement du temps change le signe des vitesses, sans changer les positions. En mécanique quantique, le renversement du temps associe à une fonction d'onde la quantité complexe conjuguée.

et d'énergie, les formules générales (1.3) s'écrivent, dans un milieu isotrope ou dans un cristal cubique,

$$\begin{aligned}\mathbf{J}_N &= L_{NN} \nabla\left(-\frac{\mu}{T}\right) + L_{NE} \nabla\left(\frac{1}{T}\right), \\ \mathbf{J}_E &= L_{EN} \nabla\left(-\frac{\mu}{T}\right) + L_{EE} \nabla\left(\frac{1}{T}\right).\end{aligned}\tag{4.2}$$

Les relations d'Onsager prennent ici la forme

$$L_{EN} = L_{NE}.\tag{4.3}$$

Ces relations ont été établies en 1854 par W. Thomson dans le cadre des effets thermoélectriques liés à la présence simultanée de flux de particules et de flux d'énergie dans les conducteurs.

4.2. Relations d'Onsager-Casimir

Les relations de réciprocité ont pris leur forme définitive grâce à H. Casimir en 1945. Si ϵ_i et ϵ_k sont les signatures par renversement du temps des densités x_i et x_k , les relations de réciprocité, dites *relations d'Onsager-Casimir*, s'écrivent

$$L_{ik} = \epsilon_i \epsilon_k L_{ki}.\tag{4.4}$$

Si $\epsilon_i \epsilon_k = 1$, les coefficients L_{ik} traduisent les couplages entre processus de même parité ; si $\epsilon_i \epsilon_k = -1$, les coefficients L_{ik} traduisent les couplages entre processus de parité différente. Ainsi, selon le cas, les relations d'Onsager-Casimir expriment la symétrie ou l'antisymétrie des coefficients cinétiques.

4.3. Généralisation

Lorsque les processus irréversibles ont lieu en présence d'un champ magnétique \mathbf{B} et/ou dans un système en rotation à la vitesse angulaire $\boldsymbol{\Omega}$, les relations d'Onsager-Casimir s'écrivent

$$L_{ik}(\mathbf{B}, \boldsymbol{\Omega}) = \epsilon_i \epsilon_k L_{ki}(-\mathbf{B}, -\boldsymbol{\Omega}).\tag{4.5}$$

Il faut toutefois souligner que, sous cette forme, les relations d'Onsager-Casimir relient les coefficients cinétiques de deux systèmes physiques qui diffèrent l'un de l'autre par la valeur des paramètres \mathbf{B} et/ou $\boldsymbol{\Omega}$.

S'il n'y a ni champ magnétique, ni rotation, les relations d'Onsager-Casimir (4.4) expriment simplement la symétrie ou l'antisymétrie des coefficients cinétiques d'un système donné.

5. Justification des relations d’Onsager

La démonstration détaillée des relations de réciprocité ne peut être établie qu’en mécanique statistique, c’est-à-dire en faisant le lien avec une description microscopique, par exemple dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire¹¹. Nous nous limitons ici à donner une justification – et non une véritable démonstration – des relations d’Onsager, dans le cas le plus simple d’un système sans champ magnétique ni rotation, pour des densités x_i et x_k invariantes par renversement du temps. Les relations d’Onsager prennent alors la forme (4.1).

5.1. Fluctuations thermodynamiques dans un système couplé à son environnement

Considérons pour simplifier le cas discret où un ensemble isolé est constitué par un système faiblement couplé à son environnement. La probabilité d’un état macroscopique dans lequel les variables extensives du système varient de δX_i autour de leurs valeurs d’équilibre X_i s’obtient au moyen de la théorie des fluctuations thermodynamiques.

En 1910, Einstein a proposé, pour calculer la probabilité d’une fluctuation dans un système isolé, d’utiliser la formule fondamentale de Boltzmann pour l’entropie. L’entropie d’un système isolé est proportionnelle au logarithme du nombre d’états microscopiques accessibles : en “inversant” cette formule, on obtient la probabilité d’une fluctuation. Si le système n’est pas isolé, la variation d’entropie à prendre en compte est celle de l’ensemble isolé global constitué par le système et son environnement. Cette variation est égale à la production d’entropie δS_i liée aux changements internes au système¹². La probabilité d’une telle fluctuation est ainsi donnée par

$$w \sim \exp\left(\frac{\delta S_i}{k}\right), \quad (5.1)$$

où k est la constante de Boltzmann.

La variation de l’entropie du système est de la forme $\delta S = \delta S_e + \delta S_i$, où δS_i est le terme de production d’entropie et $\delta S_e = \sum_i F_i \delta X_i$ le terme d’échange d’entropie (les F_i désignant les valeurs d’équilibre des paramètres intensifs conjugués des X_i). La probabilité d’une fluctuation caractérisée par les variations δS et δX_i de l’entropie du système et des variables extensives s’écrit donc

$$w \sim \exp\left(\frac{\delta S}{k} - \frac{1}{k} \sum_i F_i \delta X_i\right). \quad (5.2)$$

¹¹ Voir le chapitre 19.

¹² Nous considérons, comme précédemment, que tous les processus concernant l’environnement sont réversibles, sans production d’entropie.

Par exemple, dans le cas particulier d'un fluide à un seul constituant à nombre de molécules constant, en équilibre thermodynamique à température et pression constantes, la probabilité d'une fluctuation dans laquelle l'entropie, l'énergie et le volume varient respectivement de δS , δE et δV s'écrit

$$w \sim \exp\left(-\frac{\delta E - T\delta S + p\delta V}{kT}\right), \quad (5.3)$$

où T et p sont les température et pression d'équilibre.

5.2. Démonstration d'une identité

Revenant au cas général, nous allons tout d'abord montrer qu'il n'y a pas de corrélations entre les fluctuations d'une grandeur extensive et celles des affinités autres que son affinité conjuguée, et, plus précisément, que

$$\langle \delta X_i \mathcal{F}_j \rangle = -k \delta_{ij}, \quad (5.4)$$

où le symbole $\langle \dots \rangle$ désigne la moyenne calculée à l'aide de la distribution w . Dans la formule (5.4), on a $\mathcal{F}_j = \delta F_j$: les forces généralisées \mathcal{F}_j sont les fluctuations δF_j des paramètres intensifs associés.

On a, d'après la formule (5.2) pour w ,

$$\frac{\partial w}{\partial F_i} = -\frac{1}{k} w \delta X_i. \quad (5.5)$$

La valeur moyenne $\langle \delta X_i \mathcal{F}_j \rangle$, définie par

$$\langle \delta X_i \mathcal{F}_j \rangle = \int w \delta X_i \delta F_j \prod_l d(\delta X_l), \quad (5.6)$$

s'écrit, en utilisant la formule (5.5),

$$\langle \delta X_i \mathcal{F}_j \rangle = -k \int \frac{\partial w}{\partial F_i} \delta F_j \prod_l d(\delta X_l). \quad (5.7)$$

Or on a l'identité :

$$\frac{\partial}{\partial F_i} \int w \delta F_j \prod_l d(\delta X_l) = \int w \frac{\partial \delta F_j}{\partial F_i} \prod_l d(\delta X_l) + \int \frac{\partial w}{\partial F_i} \delta F_j \prod_l d(\delta X_l). \quad (5.8)$$

Le premier membre de l'identité ci-dessus est nul, puisqu'il représente la dérivée de la valeur moyenne d'une fluctuation, qui est une quantité nulle. Par ailleurs, $\partial \delta F_j / \partial F_i = -\delta_{ij}$. Il vient donc

$$\int \frac{\partial w}{\partial F_i} \delta F_j \prod_l d(\delta X_l) = \delta_{ij}, \quad (5.9)$$

d'où l'on déduit immédiatement la formule (5.4).

5.3. Régression des fluctuations

Calculons maintenant la fonction de corrélation $\langle \delta X_i \delta X_k(\tau) \rangle$ des fluctuations thermodynamiques de deux grandeurs extensives X_i et X_k . Celles-ci ayant été supposées invariantes par renversement du temps ($\epsilon_i = \epsilon_k = +1$), on a

$$\langle \delta X_i \delta X_k(\tau) \rangle = \langle \delta X_i \delta X_k(-\tau) \rangle, \quad (5.10)$$

soit, en utilisant la propriété de stationnarité,

$$\langle \delta X_i \delta X_k(\tau) \rangle = \langle \delta X_i(\tau) \delta X_k \rangle. \quad (5.11)$$

Après dérivation par rapport à τ , il vient :

$$\langle \delta X_i \delta \dot{X}_k \rangle = \langle \delta \dot{X}_i \delta X_k \rangle. \quad (5.12)$$

On fait maintenant l'hypothèse que les fluctuations régressent (c'est-à-dire relaxent) selon les mêmes lois que les grandeurs macroscopiques elles-mêmes, autrement dit que

$$\delta \dot{X}_i = \sum_j L_{ij} \mathcal{F}_j, \quad \delta \dot{X}_k = \sum_j L_{kj} \mathcal{F}_j. \quad (5.13)$$

On déduit de l'équation (5.12) que

$$\sum_j L_{kj} \langle \delta X_i \mathcal{F}_j \rangle = \sum_j L_{ij} \langle \delta X_k \mathcal{F}_j \rangle. \quad (5.14)$$

En utilisant la formule (5.4) concernant les corrélations, on obtient alors la relation de réciprocité d'Onsager (4.1) relative aux coefficients L_{ik} et L_{ki} . Elle s'écrit ici sous la forme d'une relation de symétrie, en accord avec le fait que les grandeurs X_i et X_k ont été supposées invariantes par renversement du temps.

Nous n'avons en réalité présenté ici qu'une justification des relations de réciprocité, qui n'en constitue pas une véritable démonstration, notamment parce que nous avons supposé – sans que cela repose à ce stade sur une base microscopique – que les fluctuations relaxent en suivant les mêmes lois que les grandeurs macroscopiques. Les arguments avancés ci-dessus mettent cependant clairement en évidence le lien entre les relations d'Onsager et la réversibilité des équations microscopiques du mouvement.

6. Théorème du minimum de la production d'entropie

Parmi les processus irréversibles, certains jouent un rôle analogue à celui des états d'équilibre en thermodynamique. Ce sont les processus *stationnaires* soumis à des contraintes extérieures dans lesquels les variables d'état sont indépendantes du temps. I. Prigogine a en effet montré en 1945 que les états stationnaires hors d'équilibre peuvent être caractérisés par un minimum de la production d'entropie. Ce résultat, connu sous le nom de *théorème du minimum de la production d'entropie*, n'est valable que moyennant des hypothèses relativement restrictives : le système doit être décrit par des lois linéaires phénoménologiques avec des coefficients cinétiques constants (obéissant aux relations de réciprocité), en présence de conditions aux limites indépendantes du temps.

Dans les états stationnaires hors d'équilibre, toutes les variables d'état sont, par définition, indépendantes du temps. En ce qui concerne l'entropie, on a donc :

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_e}{dt} + \frac{dS_i}{dt} = 0. \quad (6.1)$$

Dans l'équation ci-dessus, dS_e/dt traduit l'échange d'entropie entre le système et son environnement et dS_i/dt est la production d'entropie liée à des changements internes au système. Posons

$$\Phi_{[S]} = \frac{dS_e}{dt}, \quad P_{[S]} = \frac{dS_i}{dt}. \quad (6.2)$$

La production d'entropie est nécessairement positive ou nulle :

$$P_{[S]} = \frac{dS_i}{dt} = \int_V \sigma_S dV \geq 0. \quad (6.3)$$

On en déduit :

$$\Phi_{[S]} \leq 0. \quad (6.4)$$

Donc, pour maintenir un système dans un état stationnaire hors d'équilibre, il est nécessaire de transférer continuellement de l'entropie du système vers le milieu extérieur.

Pour caractériser la façon dont le système évolue vers un tel état stationnaire, on calcule la dérivée $dP_{[S]}/dt$. On peut montrer que, si les coefficients cinétiques sont constants, et si les conditions aux limites imposées au système ne dépendent pas du temps,

$$\frac{dP_{[S]}}{dt} \leq 0. \quad (6.5)$$

Comme $P_{[S]} \geq 0$, la vitesse de production d'entropie (6.5) finit toujours par s'annuler. Le système occupe alors un état stationnaire caractérisé par la plus faible production d'entropie compatible avec les conditions aux limites qui lui sont imposées. C'est là l'énoncé du théorème du minimum de la production d'entropie. La démonstration générale de ce théorème étant assez lourde, nous en donnerons seulement une illustration à propos des effets thermoélectriques¹³.

¹³ Voir le chapitre 5.

Bibliographie

- R. BALIAN, *From microphysics to macrophysics*, Vol. 2, Springer-Verlag, Berlin, 1992.
- H.B. CALLEN, *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*, Second edition, Wiley, New York, 1985.
- P.M. CHAIKIN and T.C. LUBENSKY, *Principles of condensed matter physics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
- B. DIU, C. GUTHMANN, D. LEDERER et B. ROULET, *Physique statistique*, Hermann, Paris, 1989.
- S.R. DE GROOT and P. MAZUR, *Non-equilibrium thermodynamics*, North-Holland, Amsterdam, 1962.
- H.J. KREUZER, *Nonequilibrium thermodynamics and its statistical foundations*, Clarendon Press, Oxford, 1981.
- L. LANDAU et E. LIFCHITZ, *Physique statistique, première partie*, Troisième édition, Éditions Mir, Moscou, 1984.
- D.A. MCQUARRIE, *Statistical mechanics*, Harper Collins Publishers, New York, 1976.
- A. MUNSTER, *Thermodynamique des processus irréversibles*, INSTN et PUF, Paris, 1966.
- G. NICOLIS and I. PRIGOGINE, *Self-organization in nonequilibrium systems*, Wiley, New York, 1977.
- P. NOZIÈRES, *Cours du Collège de France*, non publié, 1993-1994.
- I. PRIGOGINE, *Thermodynamics of irreversible processes*, Wiley, New York, 1955.
- L.E. REICHL, *A modern course in statistical physics*, Arnold, Great Britain, 1980.
- J. SIVARDIÈRE, *La symétrie en mathématiques, physique et chimie*, Presses Universitaires de Grenoble, Grenoble, 1995.
- C. VIDAL, G. DEWEL et P. BORCKMANS, *Au-delà de l'équilibre*, Hermann, Paris, 1994.

5. Effets thermoélectriques

1. Définition

Les effets thermoélectriques sont des phénomènes associés à la présence simultanée de courant électrique et de courant de chaleur dans un système. Ces phénomènes ont été étudiés en 1854 par W. Thomson (plus tard Lord Kelvin). Ils se produisent dans les milieux conducteurs, métaux ou semiconducteurs.

Nous supposons pour simplifier qu'il existe un seul type de porteurs. Dans un métal ou dans un semiconducteur fortement dopé de type n , ce sont des électrons de charge $q = e$ ($e < 0$), tandis que, dans un semiconducteur fortement dopé de type p , ce sont des trous de charge $q = -e$. Dans un semiconducteur intrinsèque, il faudrait ajouter les contributions des différents types de porteurs, électrons et trous. La densité des porteurs est supposée uniforme et le milieu macroscopiquement neutre. La température $T(\mathbf{r})$ et le potentiel électrostatique $\phi(\mathbf{r})$ peuvent varier d'un point à l'autre de l'échantillon mais restent constants au cours du temps. Comme la densité est uniforme, le potentiel chimique local ne dépend de \mathbf{r} que via la température $T(\mathbf{r})$: on le note donc $\mu[T(\mathbf{r})]$. Le potentiel électrochimique local est

$$\bar{\mu}(\mathbf{r}) = \mu[T(\mathbf{r})] + q\phi(\mathbf{r}). \quad (1.1)$$

Les inhomogénéités de température et de potentiel électrochimique donnent naissance à un courant de particules de densité \mathbf{J}_N (flux de particules) et à un courant d'énergie de densité \mathbf{J}_E (flux d'énergie). Pour simplifier, nous considérons un milieu dans lequel les flux comme les affinités sont parallèles à une même direction. Cette géométrie unidimensionnelle dans laquelle les flux se produisent dans des fils ou dans des barreaux convient bien à l'analyse des effets thermoélectriques.

Les affinités conjuguées de \mathbf{J}_N et de \mathbf{J}_E sont respectivement $\nabla(-\bar{\mu}/T)$ et $\nabla(1/T)$. La réponse linéaire du conducteur est donc du type

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_N &= L_{NN}\nabla\left(-\frac{\bar{\mu}}{T}\right) + L_{NE}\nabla\left(\frac{1}{T}\right), \\ \mathbf{J}_E &= L_{EN}\nabla\left(-\frac{\bar{\mu}}{T}\right) + L_{EE}\nabla\left(\frac{1}{T}\right). \end{aligned} \quad (1.2)$$

Comme le nombre de particules et l'énergie sont des grandeurs paires par renversement du temps, la relation de réciprocity d'Onsager est une relation de symétrie,

qui s'écrit $L_{EN} = L_{NE}$. Les équations (1.2) déterminent les propriétés de transport du conducteur en régime linéaire. La source d'entropie σ_S s'écrit :

$$\sigma_S = \mathbf{J}_E \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + \mathbf{J}_N \cdot \nabla \left(-\frac{\bar{\mu}}{T} \right). \quad (1.3)$$

2. Le flux de chaleur

En pratique toutefois, on ne mesure pas expérimentalement le flux d'énergie \mathbf{J}_E , mais le *flux de chaleur* $\mathbf{J}_Q^* = T\mathbf{J}_S$, où \mathbf{J}_S désigne le flux d'entropie. Ce dernier étant défini par¹ $T\mathbf{J}_S = \mathbf{J}_E - \bar{\mu}\mathbf{J}_N$, on a

$$\mathbf{J}_Q^* = \mathbf{J}_E - \bar{\mu}\mathbf{J}_N. \quad (2.1)$$

Cependant, le flux de chaleur peut être défini de deux manières différentes, selon que le transport de la chaleur par convection est pris en compte ou non. Le flux de chaleur $\mathbf{J}_Q^* = T\mathbf{J}_S$ contient en effet, outre le terme de conduction de la chaleur noté usuellement \mathbf{J}_Q , un terme décrivant le transport de la chaleur par convection. Comme nous le verrons plus loin, \mathbf{J}_Q^* et \mathbf{J}_Q sont reliés par

$$\mathbf{J}_Q^* = \mathbf{J}_Q + s_p T \mathbf{J}_N, \quad (2.2)$$

où s_p désigne l'entropie par particule. Le terme $s_p T \mathbf{J}_N$ représente la contribution convective au flux de chaleur $\mathbf{J}_Q^* = T\mathbf{J}_S$.

Il est possible de réécrire l'expression de σ_S en choisissant comme flux \mathbf{J}_N et \mathbf{J}_Q^* . Les affinités conjuguées correspondantes s'obtiennent comme les coefficients de ces flux dans la source d'entropie. Celle-ci est donnée par l'expression (1.3), que l'on réécrit sous la forme

$$\sigma_S = \mathbf{J}_Q^* \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - \mathbf{J}_N \cdot \frac{1}{T} \nabla \bar{\mu}. \quad (2.3)$$

Les affinités conjuguées de \mathbf{J}_N et de \mathbf{J}_Q^* sont respectivement $-(1/T)\nabla\bar{\mu}$ et $\nabla(1/T)$. En régime linéaire, \mathbf{J}_N et \mathbf{J}_Q^* sont donc donnés par des expressions de la forme

$$\boxed{\begin{aligned} \mathbf{J}_N &= -L_{11} \frac{1}{T} \nabla \bar{\mu} + L_{12} \nabla \left(\frac{1}{T} \right), \\ \mathbf{J}_Q^* &= -L_{21} \frac{1}{T} \nabla \bar{\mu} + L_{22} \nabla \left(\frac{1}{T} \right), \end{aligned}} \quad (2.4)$$

avec la relation de symétrie d'Onsager $L_{12} = L_{21}$.

¹ Voir la formule (5.9) du chapitre 3.

Avant d'analyser les divers phénomènes contenus dans les équations (2.4), il est utile de comparer les deux familles de coefficients cinétiques que nous venons d'introduire dans les systèmes d'équations (1.2) et (2.4). En revenant à la définition (2.1) du flux de chaleur \mathbf{J}_Q^* , on montre facilement que les deux familles de coefficients cinétiques sont reliées par

$$\begin{aligned} L_{11} &= L_{NN}, \\ L_{12} &= L_{NE} - \bar{\mu}L_{NN}, & L_{21} &= L_{EN} - \bar{\mu}L_{NN}, \\ L_{22} &= L_{EE} - \bar{\mu}L_{EN} - \bar{\mu}L_{NE} + \bar{\mu}^2L_{NN}, \end{aligned} \quad (2.5)$$

et, inversement, par

$$\begin{aligned} L_{NN} &= L_{11}, \\ L_{NE} &= L_{12} + \bar{\mu}L_{11}, & L_{EN} &= L_{21} + \bar{\mu}L_{11} \\ L_{EE} &= L_{22} + \bar{\mu}(L_{12} + L_{21}) + \bar{\mu}^2L_{11}. \end{aligned} \quad (2.6)$$

3. Conductivité électrique isotherme

3.1. Loi d'Ohm

Lorsque la température est uniforme, la densité de courant électrique est

$$\mathbf{J} = q\mathbf{J}_N = -qL_{11}\frac{1}{T}\nabla\bar{\mu}, \quad (3.1)$$

avec $\nabla\bar{\mu} = -q\mathbf{E}$, où $\mathbf{E} = -\nabla\phi(\mathbf{r})$ est le champ électrique. La relation (3.1) n'est autre que la loi d'Ohm $\mathbf{J} = \sigma\mathbf{E}$. La *conductivité électrique isotherme* σ est donnée par

$$\sigma = \frac{q^2}{T}L_{11}. \quad (3.2)$$

Du fait de l'identité des coefficients cinétiques L_{11} et L_{NN} , on retrouve bien le résultat établi au chapitre 4 (formule (2.3)).

3.2. Effet Joule

Il est relié au passage d'un courant dans des conditions de densité de porteurs et de température uniformes. Si la température est maintenue constante dans le temps, l'énergie apportée au système est cédée sous forme de chaleur au milieu extérieur : c'est l'*effet Joule*. La puissance cédée par unité de volume, $(dQ/dt)_{\text{Joule}}$, est donnée par le bilan d'énergie :

$$\left. \frac{dQ}{dt} \right|_{\text{Joule}} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_E = -\nabla \cdot (\mathbf{J}_Q^* + \bar{\mu}\mathbf{J}_N). \quad (3.3)$$

La température étant uniforme et le milieu macroscopiquement neutre, on a $\nabla \cdot \mathbf{J}_Q^* = 0$, $\nabla \cdot \mathbf{J}_N = 0$. Comme

$$\nabla \bar{\mu} = -\frac{q^2}{\sigma} \mathbf{J}_N, \quad (3.4)$$

la puissance cédée par effet Joule par unité de volume est

$$\boxed{\left. \frac{dQ}{dt} \right|_{\text{Joule}} = \frac{1}{\sigma} \mathbf{J}^2.} \quad (3.5)$$

Elle dépend uniquement de σ .

La divergence du flux d'entropie est nulle ($\nabla \cdot \mathbf{J}_S = 0$), et la source d'entropie s'écrit

$$\sigma_S = \frac{q^2}{\sigma T} \mathbf{J}_N^2. \quad (3.6)$$

L'équation de bilan locale de l'entropie s'écrit donc

$$\frac{\partial(\rho s)}{\partial t} = \frac{1}{\sigma T} \mathbf{J}^2. \quad (3.7)$$

Cette production d'entropie est à la base de l'effet Joule et traduit l'irréversibilité du transport des charges. Elle est caractérisée par la conductivité électrique σ ($\sigma > 0$). Cette quantité est un coefficient de transport – ou *coefficient dissipatif* – et non une quantité d'équilibre thermodynamique.

4. Conductivité thermique en circuit ouvert

On considère un circuit ouvert, dans lequel par conséquent $\mathbf{J} = q\mathbf{J}_N = 0$. En présence d'un gradient de température ∇T , il existe un gradient de potentiel électrochimique égal à

$$\nabla \bar{\mu} = -\frac{1}{T} \frac{L_{12}}{L_{11}} \nabla T. \quad (4.1)$$

Puisqu'il n'y a pas de flux de particules, les flux \mathbf{J}_Q^* et \mathbf{J}_Q sont identiques. En reportant l'expression (4.1) de $\nabla \bar{\mu}$ dans l'expression (2.4) du flux de chaleur, on obtient

$$\mathbf{J}_Q^* = \mathbf{J}_Q = -\kappa \nabla T, \quad (4.2)$$

avec

$$\kappa = \frac{1}{T^2} \frac{L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21}}{L_{11}}. \quad (4.3)$$

L'équation (4.2) est la loi de Fourier de la conduction de la chaleur. Le coefficient κ ($\kappa > 0$) est la *conductivité thermique en circuit ouvert*.

En utilisant les relations (2.5), on peut également écrire

$$\kappa = \frac{1}{T^2} \frac{L_{EE}L_{NN} - L_{NE}L_{EN}}{L_{NN}}. \quad (4.4)$$

Ce résultat, différent² de celui qui a été établi au chapitre 4, correspond en effet à un autre contexte physique. La conduction thermique décrite ici est due aux porteurs de charge dans un conducteur – c’est-à-dire à des particules dont le nombre est conservé, tandis que dans le chapitre 4 on s’intéressait au transport de la chaleur dans un isolant (transport qui se fait *via* des phonons dont le nombre n’est pas conservé).

5. Effet Seebeck

En circuit ouvert, un gradient de température s’accompagne d’un gradient de potentiel électrochimique donné par l’équation (4.1). C’est l’*effet Seebeck*, découvert par T. Seebeck en 1821. On pose usuellement

$$\frac{1}{q} \nabla \bar{\mu} = -\epsilon \nabla T. \quad (5.1)$$

Dans la formule (5.1), la quantité ϵ , donnée par

$$\epsilon = \frac{1}{qT} \frac{L_{12}}{L_{11}}, \quad (5.2)$$

ou encore, en utilisant les relations (2.5), par

$$\epsilon = \frac{1}{qT} \left(\frac{L_{NE}}{L_{NN}} - \bar{\mu} \right), \quad (5.3)$$

est le *pouvoir thermoélectrique* ou *coefficient Seebeck* du matériau considéré.

Cet effet, qui n’existe que si le coefficient cinétique L_{12} est non nul, est un effet “indirect”.

Fig. 1. Schéma de principe d’un couple thermoélectrique

² Voir la formule (2.19) du chapitre 4.

Pour observer l'effet thermoélectrique, on réalise le *thermocouple* représenté sur la Fig. 1. C'est un circuit constitué de deux conducteurs différents : deux fils de pouvoirs thermoélectriques différents ϵ et ϵ' sont soudés en A_1 et A_2 . Les soudures sont portées à des températures T_1 et T_2 différentes. En circuit ouvert, il apparaît entre B_1 et B_2 une différence de potentiel

$$V_2 - V_1 = \frac{1}{q} \int_{B_1}^{B_2} \nabla \bar{\mu} \cdot d\mathbf{l}, \quad (5.4)$$

l'intégrale étant prise le long du circuit $B_1 A_1 A_2 B_2$. Compte tenu de l'expression (5.1) de $\nabla \bar{\mu}$, il vient

$$V_2 - V_1 = \int_{T_1}^{T_2} (\epsilon' - \epsilon) dT. \quad (5.5)$$

La différence de potentiel $V_2 - V_1$ correspond à une différence de potentiel électrochimique et se mesure avec un voltmètre très résistant, de manière à ce que le courant dans le circuit soit pratiquement nul. Une fois étalonné, le dispositif permet de mesurer la température du point A_2 , celle du point A_1 étant fixée à une température de référence T_1 . La mesure est indépendante de la température ambiante à laquelle se trouve le voltmètre.

6. Effet Peltier

L'*effet Peltier*, découvert en 1834, est l'effet indirect *inverse* de l'effet Seebeck, au sens où il fait intervenir les coefficients cinétiques L_{21} (ou L_{EN}), tandis que l'effet Seebeck fait intervenir L_{12} (ou L_{NE}).

6.1. Description

À température uniforme, un courant électrique de densité $\mathbf{J} = q\mathbf{J}_N$ s'accompagne d'un flux de chaleur

$$\mathbf{J}_Q^* = \Pi \mathbf{J}. \quad (6.1)$$

Dans la formule (6.1), Π est le *coefficient Peltier*, donné par

$$\Pi = \frac{1}{q} \frac{L_{21}}{L_{11}}, \quad (6.2)$$

ou encore, en utilisant les relations (2.5), par

$$\Pi = \frac{1}{q} \left(\frac{L_{EN}}{L_{NN}} - \bar{\mu} \right). \quad (6.3)$$

Pour observer l'effet Peltier, on considère une jonction isotherme entre deux conducteurs différents M et M' , à travers laquelle passe un courant électrique de densité \mathbf{J} . L'interface reçoit un courant de chaleur $\Pi \mathbf{J}$ du côté de M et perd un courant de chaleur $\Pi' \mathbf{J}$ du côté de M' . Il en résulte une absorption ou un dégagement de chaleur à l'interface, qui vaut, par unité de temps et par unité de surface,

$$\boxed{\left. \frac{dQ}{dt} \right|_{\text{Peltier}} = (\Pi - \Pi') J.} \quad (6.4)$$

L'effet Peltier est linéaire en \mathbf{J} : selon le sens du courant, il se produit à la jonction une absorption ou un dégagement de chaleur. Des dispositifs réfrigérants basés sur l'effet Peltier sont construits depuis les années 1960. Ils font intervenir des matériaux semiconducteurs. Les thermoéléments à effet Peltier servent aussi à la régulation de température.

6.2. Deuxième relation de Kelvin

En comparant les formules (5.2) pour le pouvoir thermoélectrique et (6.2) pour le coefficient Peltier, et en tenant compte de la relation de symétrie d'Onsager $L_{12} = L_{21}$, on obtient la *deuxième relation de Kelvin*, mise en évidence sur des bases empiriques en 1854 :

$$\boxed{\Pi = \epsilon T.} \quad (6.5)$$

La deuxième relation de Kelvin est une conséquence directe de la relation d'Onsager. Les quatre coefficients cinétiques associés aux effets thermoélectriques peuvent s'exprimer à l'aide des trois coefficients dissipatifs indépendants σ (conductivité électrique), κ (conductivité thermique en circuit ouvert) et ϵ (pouvoir thermoélectrique), qui sont accessibles à l'expérience.

6.3. Les flux de chaleur \mathbf{J}_Q et \mathbf{J}_Q^*

Revenons aux formules (2.4) qui donnent le flux de particules et le flux de chaleur en présence d'un gradient de potentiel électrochimique et d'un gradient de température. Si l'on élimine $\nabla \bar{\mu}$ entre les expressions de ces deux flux, et si l'on tient compte de la seconde relation de Kelvin (6.5), on obtient l'expression du flux de chaleur \mathbf{J}_Q^* :

$$\mathbf{J}_Q^* = -\kappa \nabla T + \epsilon q T \mathbf{J}_N. \quad (6.6)$$

Le flux de chaleur $\mathbf{J}_Q^* = T \mathbf{J}_S$ apparaît donc effectivement comme la somme de deux termes : le premier, $-\kappa \nabla T$, correspond au transport de chaleur par conduction thermique dans le gradient de température imposé, le second, $\epsilon q T \mathbf{J}_N$, résulte du transport de chaleur par convection due à l'entraînement des charges électriques. Tout se passe donc comme si chaque porteur de charge transportait avec lui une entropie moyenne $s_p = \epsilon q$.

7. Effet Thomson

Cet effet se produit lorsqu'un courant électrique traverse un conducteur en présence d'un gradient de température.

Considérons par exemple un barreau conducteur de température inhomogène $T(\mathbf{r})$. Lorsqu'un courant électrique traverse le conducteur, un échange de chaleur prend place entre le conducteur et le milieu extérieur. Comme nous allons le voir, la quantité de chaleur échangée est la somme de trois termes, correspondant respectivement à la conduction thermique, à l'*effet Joule* et à un effet supplémentaire, appelé l'*effet Thomson*.

Considérons donc le barreau conducteur parcouru par un courant électrique uniforme de densité $\mathbf{J} = q\mathbf{J}_N$. Le flux d'énergie est

$$\mathbf{J}_E = \mathbf{J}_Q^* + \bar{\mu}\mathbf{J}_N = -\kappa\nabla T + (\bar{\mu} + \epsilon qT)\mathbf{J}_N. \quad (7.1)$$

La puissance dégagée à l'extérieur par unité de volume est

$$\frac{dQ}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_E = \nabla \cdot (\kappa\nabla T) - \nabla \cdot [(\bar{\mu} + \epsilon qT)\mathbf{J}_N], \quad (7.2)$$

soit, puisque le flux de particules \mathbf{J}_N est uniforme,

$$\frac{dQ}{dt} = \nabla \cdot (\kappa\nabla T) - \mathbf{J}_N \cdot \nabla (\bar{\mu} + \epsilon qT). \quad (7.3)$$

On déduit des équations (2.4), (3.2) et (5.2) que

$$\nabla \bar{\mu} = -\epsilon q\nabla T - \frac{q^2}{\sigma} \mathbf{J}_N. \quad (7.4)$$

La puissance dégagée à l'extérieur par unité de volume est donc

$$\frac{dQ}{dt} = \nabla \cdot (\kappa\nabla T) - qT\mathbf{J}_N \cdot \nabla \epsilon + \frac{q^2}{\sigma} \mathbf{J}_N^2, \quad (7.5)$$

soit encore, comme le pouvoir thermoélectrique ϵ est une fonction de la température locale,

$$\frac{dQ}{dt} = \nabla \cdot (\kappa\nabla T) - T \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \mathbf{J}_N \cdot \nabla T + \frac{1}{\sigma} \mathbf{J}_N^2. \quad (7.6)$$

Il y a donc trois contributions à l'échange de chaleur avec le milieu extérieur. Le premier terme est la contribution du phénomène de conduction thermique. Le troisième terme est la puissance dissipée par effet Joule, produite par le passage du courant électrique même s'il n'y a pas de gradient de température. Le second terme correspond à l'*effet Thomson* et donne la puissance absorbée par le milieu extérieur par unité de temps lorsqu'un courant électrique de densité \mathbf{J} traverse le gradient de température ∇T . Le *coefficient Thomson* α est défini comme la

puissance Thomson par unité de densité de courant électrique et par unité de gradient de température,

$$\boxed{\left. \frac{dQ}{dt} \right|_{\text{Thomson}} = -\alpha \mathbf{J} \cdot \nabla T,} \quad (7.7)$$

avec

$$\alpha = T \frac{\partial \epsilon}{\partial T}. \quad (7.8)$$

Par opposition à l'effet Joule, l'effet Thomson est linéaire : selon le sens de \mathbf{J} , il y a en réalité absorption ou dégagement de chaleur.

On peut noter de plus que

$$\boxed{\alpha = \frac{\partial \Pi}{\partial T} - \epsilon.} \quad (7.9)$$

C'est la *première relation de Kelvin*, qui peut aussi s'établir directement à partir du premier principe de la thermodynamique.

Remarquons que la relation d'Onsager de symétrie entre les coefficients cinétiques ne permet évidemment pas de calculer les trois coefficients de transport σ , κ et ϵ . Il est nécessaire, pour en obtenir des expressions explicites, de recourir à une théorie microscopique du transport telle que l'équation de transport de Boltzmann³ ou la théorie de Kubo de la réponse linéaire⁴.

8. Théorème du minimum de la production d'entropie

La production d'entropie correspondant aux effets thermoélectriques est donnée par exemple par la formule (2.3), les flux étant alors reliés aux affinités par les lois linéaires (2.4). En utilisant ces lois ainsi que la relation de symétrie d'Onsager $L_{12} = L_{21}$, on réécrit la production d'entropie sous la forme

$$\sigma_S = L_{11} \frac{1}{T^2} (\nabla \bar{\mu})^2 - 2L_{12} \frac{1}{T} \nabla \bar{\mu} \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + L_{22} \left[\nabla \left(\frac{1}{T} \right) \right]^2. \quad (8.1)$$

Considérons à titre d'exemple l'état stationnaire dans lequel il n'y a pas de courant de particules. Pour cet état, on a :

$$\mathbf{J}_N = -L_{11} \frac{1}{T} \nabla \bar{\mu} + L_{12} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) = 0. \quad (8.2)$$

³ Voir le chapitre 10.

⁴ Voir le chapitre 21.

Nous allons maintenant montrer qu'il est possible de retrouver l'équation (8.2) comme résultant de la condition que la production d'entropie σ_S est minimale à gradient de température fixé, soit

$$\left. \frac{\partial \sigma_S}{\partial(\nabla \bar{\mu}/T)} \right|_{\nabla(1/T)} = 0. \quad (8.3)$$

En effet, comme

$$\left. \frac{\partial \sigma_S}{\partial(\nabla \bar{\mu}/T)} \right|_{\nabla(1/T)} = -2 \left[-L_{11} \frac{1}{T} \nabla \bar{\mu} + L_{12} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \right] = -2 \mathbf{J}_N, \quad (8.4)$$

les deux conditions $\mathbf{J}_N = 0$ et $\left. \partial \sigma_S / \partial(\nabla \bar{\mu}/T) \right|_{\nabla(1/T)} = 0$ sont équivalentes.

L'état stationnaire dans lequel il n'y a pas de transport de particules est donc, à gradient de température fixé, un état de production minimum d'entropie. À gradient de température fixé, le système établit un gradient de potentiel électrochimique tel qu'aucun transport de particules ne se produit. Par rapport à ce degré de liberté, la production d'entropie a un extremum. Cet extremum ne peut être qu'un minimum, puisque la source d'entropie σ_S , qui dans un système linéaire est une forme quadratique $\sigma_S = \sum_{ik} L_{ik} \mathcal{F}_i \mathcal{F}_k$, doit être toujours positive ou nulle.

On peut montrer que cet état stationnaire est un état stable vis-à-vis de petites perturbations locales.

Bibliographie

- R. BALIAN, *From microphysics to macrophysics*, Vol. 2, Springer-Verlag, Berlin, 1992.
- H.B. CALLEN, *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*, Second edition, Wiley, New York, 1985.
- S.R. DE GROOT and P. MAZUR, *Non-equilibrium thermodynamics*, North-Holland, Amsterdam, 1962.
- H.J. KREUZER, *Nonequilibrium thermodynamics and its statistical foundations*, Clarendon Press, Oxford, 1981.
- A. MUNSTER, *Thermodynamique des processus irréversibles*, INSTN et PUF, Paris, 1966.
- P. NOZIÈRES, *Cours du Collège de France*, non publié, 1993–1994.
- L.E. REICHL, *A modern course in statistical physics*, Arnold, Great Britain, 1980.
- C. VIDAL, G. DEWEL et P. BORCKMANS, *Au-delà de l'équilibre*, Hermann, Paris, 1994.

6. Description statistique des systèmes physiques classiques et quantiques

1. Introduction

L'état macroscopique d'un système en équilibre ou en équilibre local peut être paramétré par un certain nombre de variables extensives ou par leurs densités locales. En revanche, à l'échelle microscopique, l'état d'un tel système n'est pas connu exactement. Le nombre de degrés de liberté d'un système macroscopique est en effet si grand qu'il est impossible d'en avoir une description complète au niveau microscopique, ce qui d'ailleurs n'est pas nécessaire. On est ainsi conduit à considérer les variables macroscopiques paramétrant l'état (macroscopique) du système comme des moyennes statistiques des quantités dynamiques microscopiques correspondantes.

Ces quantités, appelées aussi *variables dynamiques* ou *observables*, dépendent des coordonnées et des impulsions de toutes les particules. Leurs moyennes statistiques se calculent, pour un système classique, à l'aide de la *fonction de distribution dans l'espace des phases*, et, pour un système quantique, à l'aide de l'*opérateur densité*.

Ce cours ayant pour but de décrire des propriétés de systèmes hors d'équilibre, nous nous attacherons particulièrement, dans ce chapitre d'introduction, à étudier l'évolution temporelle de la fonction de distribution dans l'espace des phases et de l'opérateur densité, ainsi que des valeurs moyennes des variables dynamiques.

2. Fonction de distribution dans l'espace des phases

2.1. Espace des phases

Considérons tout d'abord un système classique de N particules ponctuelles, par exemple un gaz ou un liquide, systèmes dans lesquels les mouvements de translation des molécules sont bien décrits par les lois de la mécanique classique. Le nombre N est supposé fixé : le système est dit *fermé*. Un *état microscopique* de ce système classique est spécifié par la donnée des $3N$ coordonnées spatiales q_1, q_2, \dots, q_{3N} des particules et des $3N$ composantes p_1, p_2, \dots, p_{3N} de leurs impulsions.

On peut construire un espace à $6N$ dimensions dans lequel les coordonnées sont $q_1, \dots, q_{3N}, p_1, \dots, p_{3N}$. Dans cet espace, appelé *espace des phases*, les coordonnées d'espace et les impulsions jouent des rôles équivalents. Un point de l'espace des phases spécifie complètement l'état microscopique du système des N particules. Quand le système évolue au cours du temps, le point représentatif de son état microscopique se meut dans l'espace des phases d'une manière complètement déterminée par les équations microscopiques du mouvement¹.

La notion d'espace des phases peut être étendue au cas où d'autres degrés de liberté que les degrés de liberté de translation peuvent être traités classiquement. Un système à s degrés de liberté classiques est ainsi décrit par s variables de configuration ou coordonnées généralisées q_i et par s impulsions généralisées p_i . Un état microscopique d'un tel système est représenté par un point dans un espace des phases à $2s$ dimensions. Dans l'exemple du système de N particules ponctuelles considéré ci-dessus, $s = 3N$.

Les variables dynamiques ou observables relatives au système sont des fonctions des $6N$ (ou, plus généralement, $2s$) coordonnées et impulsions (généralisées).

2.2. Ensemble de Gibbs

De manière générale, lorsque N ou s sont grands², quand on parle d'un système dans un certain *état macroscopique*, on se réfère en fait à un nombre extrêmement grand d'états microscopiques³. En d'autres termes, suivant une formulation proposée par Gibbs, on se réfère, non pas à un système unique, mais à une collection d'un nombre extrêmement grand de systèmes identiques. Cette collection de systèmes, dans des états microscopiques différents mais dans le même état macroscopique, constitue un *ensemble statistique*, appelé également *ensemble de Gibbs*.

Pour définir les variables dynamiques ou observables macroscopiques, on peut, suivant l'idée proposée par Gibbs, construire un nombre extrêmement grand \mathcal{N} de copies du système, toutes possédant les valeurs données des contraintes macroscopiques⁴, et étudier les propriétés de l'ensemble des points de l'espace des phases correspondant aux différents états microscopiques compatibles avec ces contraintes. Les variables dynamiques ou observables macroscopiques sont définies comme des *moyennes d'ensemble* des quantités dynamiques microscopiques correspondantes.

¹ La trajectoire d'un point représentatif dans l'espace des phases est, soit une courbe simple fermée, soit une courbe qui ne se recoupe jamais.

² Pour les systèmes physiques macroscopiques étudiés en pratique, ils sont de l'ordre du nombre d'Avogadro.

³ Par exemple, un état macroscopique d'un fluide homogène isolé de N molécules dans une boîte est défini par des propriétés macroscopiques telles que l'énergie et le volume ; un nombre extrêmement grand de façons de répartir les molécules dans l'espace, et aussi de répartir entre elles l'énergie totale, est compatible avec ces données macroscopiques.

⁴ Dans l'exemple du fluide homogène isolé cité ci-dessus, ce sont l'énergie, le volume et le nombre de particules.

2.3. Fonction de distribution dans l'espace des phases. Moyenne d'ensemble

Le nombre \mathcal{N} de systèmes de l'ensemble de Gibbs étant extrêmement grand, les points représentatifs correspondants sont denses dans l'espace des phases. Revenant à l'exemple du fluide classique de N particules ponctuelles, on définit la *fonction de distribution* dans l'espace des phases $f(q_1, \dots, q_{3N}, p_1, \dots, p_{3N}, t)$ de la manière suivante : la quantité

$$f(q_1, \dots, q_{3N}, p_1, \dots, p_{3N}, t) dq_1 \dots dq_{3N} dp_1 \dots dp_{3N} \quad (2.1)$$

représente la probabilité pour que le point représentatif de l'état microscopique d'un système de l'ensemble de Gibbs se trouve à l'instant t dans l'élément de volume $dq_1 \dots dq_{3N} dp_1 \dots dp_{3N}$ centré au point $(q_1, \dots, q_{3N}, p_1, \dots, p_{3N})$. Cette probabilité s'écrit aussi, de manière abrégée, $f(q, p, t) dq dp$.

La fonction de distribution dans l'espace des phases est une quantité positive. *A priori*, elle doit être normalisée de telle sorte que

$$\int f(q, p, t) dq dp = 1, \quad (2.2)$$

où l'intégration s'effectue sur tout l'espace des phases.

Une fois connue la fonction de distribution dans l'espace des phases, on peut calculer la moyenne d'ensemble – dépendant du temps – d'une variable dynamique⁵ $A(q, p)$ comme l'intégrale dans l'espace des phases de cette variable pondérée par la fonction de distribution :

$$\langle A(t) \rangle = \frac{\int A(q, p) f(q, p, t) dq dp}{\int f(q, p, t) dq dp}. \quad (2.3)$$

Il apparaît clairement sur la formule (2.3) qu'une telle valeur moyenne reste inchangée si la normalisation de la fonction de distribution est modifiée. C'est pourquoi l'on utilise fréquemment, au lieu de l'équation (2.2), la convention de normalisation

$$\frac{1}{N!h^{3N}} \int f(q, p, t) dq dp = 1, \quad (2.4)$$

où h est la constante de Planck. Ce choix de normalisation permet d'obtenir la mécanique statistique classique comme cas limite de la mécanique statistique quantique. Le facteur $1/N!$ est associé à l'indiscernabilité des particules et le facteur $1/h^{3N}$ permet de définir l'élément de volume dans l'espace des phases – et donc la fonction de distribution, comme une quantité sans dimensions.

⁵ Les variables dynamiques sont des grandeurs physiques fonctions des coordonnées et des impulsions généralisées, et ne dépendent pas explicitement du temps.

Nous allons maintenant étudier l'évolution temporelle de la fonction de distribution $f(q, p, t)$.

2.4. Équation de Liouville

Un gaz ou un liquide classique de N particules est décrit par un hamiltonien H , dépendant des coordonnées q_i et des impulsions p_i de toutes les molécules ($i = 1, \dots, 3N$). Les équations microscopiques du mouvement sont les *équations de Hamilton* :

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}. \quad (2.5)$$

Nous allons établir à partir de celles-ci l'équation d'évolution de la fonction de distribution $f(q, p, t)$. Le nombre de points représentatifs contenus dans un volume arbitraire v de l'espace des phases est⁶ :

$$n = \mathcal{N} \int_v f(q, p, t) dq dp. \quad (2.6)$$

La vitesse de changement de ce nombre de points est :

$$\frac{dn}{dt} = \mathcal{N} \int_v \frac{\partial f}{\partial t} dq dp. \quad (2.7)$$

Or les points représentatifs ne sont évidemment ni créés ni détruits. La vitesse de changement de n doit donc aussi être donnée par la vitesse avec laquelle les points représentatifs traversent la surface S entourant le volume v considéré, c'est-à-dire par

$$\frac{dn}{dt} = -\mathcal{N} \int_S f \mathbf{u} \cdot \boldsymbol{\nu} dS, \quad (2.8)$$

où \mathbf{u} représente le vecteur à $6N$ composantes $\dot{q}_1, \dots, \dot{q}_{3N}, \dot{p}_1, \dots, \dot{p}_{3N}$ et $\boldsymbol{\nu}$ le vecteur unitaire normal à la surface S , orienté vers l'extérieur. Dans l'expression ci-dessus, l'intégrale de surface peut être transformée en intégrale de volume :

$$\frac{dn}{dt} = -\mathcal{N} \int_v \nabla \cdot (f \mathbf{u}) dq dp. \quad (2.9)$$

En comparant les deux expressions (2.7) et (2.9) de dn/dt et en écrivant qu'elles doivent être identiques quel que soit le volume v , on obtient pour la densité de points dans l'espace des phases l'*équation de conservation locale* :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \nabla \cdot (f \mathbf{u}) = 0. \quad (2.10)$$

⁶ On utilise dans ce calcul la normalisation (2.2).

L'équation (2.10) traduit simplement la conservation du nombre de points représentatifs dans l'espace des phases. Les équations microscopiques du mouvement n'ont pas encore été prises en compte. Pour le faire, on explicite $\nabla \cdot (f \mathbf{u})$, qui s'écrit, à l'aide des coordonnées et des impulsions généralisées,

$$\nabla \cdot (f \mathbf{u}) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial}{\partial q_i} (f \dot{q}_i) + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial}{\partial p_i} (f \dot{p}_i), \quad (2.11)$$

ou encore

$$\nabla \cdot (f \mathbf{u}) = \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial f}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial f}{\partial p_i} \dot{p}_i \right] + \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right] f. \quad (2.12)$$

La seconde somme figurant dans l'équation ci-dessus est nulle : c'est une conséquence des équations de Hamilton (2.5). Par suite, on a simplement :

$$\nabla \cdot (f \mathbf{u}) = \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial f}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial f}{\partial p_i} \dot{p}_i \right]. \quad (2.13)$$

En utilisant de nouveau les équations de Hamilton, on peut mettre l'équation de conservation locale (2.10) sous la forme

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial f}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial f}{\partial p_i} \right) = 0. \quad (2.14)$$

Le deuxième terme du membre de gauche de l'équation (2.14) est appelé *crochet de Poisson*⁷ de H et de f ; il est désigné habituellement par $\{H, f\}$. L'équation (2.14) s'écrit :

$$\boxed{\frac{\partial f}{\partial t} + \{H, f\} = 0.} \quad (2.15)$$

C'est l'*équation de Liouville*, conséquence des équations de Hamilton.

2.5. Formes équivalentes de l'équation de Liouville

On peut écrire l'équation de Liouville sous d'autres formes équivalentes. Par exemple, revenant à l'équation de conservation locale (2.10), on peut l'écrire aussi :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) f + f \nabla \cdot \mathbf{u} = 0. \quad (2.16)$$

⁷ Il faut faire attention au *signe* intervenant dans la définition du crochet de Poisson : la définition de ce signe peut varier d'un livre à l'autre.

Compte tenu des équations de Hamilton, $\nabla \cdot \mathbf{u} = 0$. On obtient donc l'équation de Liouville, écrite sous la forme

$$\boxed{\frac{df}{dt} = 0}, \quad (2.17)$$

où le symbole d/dt désigne la dérivée *particulaire* ou *hydrodynamique* :

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla. \quad (2.18)$$

Sous la forme (2.17), l'équation de Liouville peut s'interpréter comme suit : dans l'espace des phases, l'ensemble des points représentatifs du système se comporte comme un fluide dont la densité ne change pas lorsque l'on suit l'écoulement au cours du temps (fluide *incompressible*).

On peut aussi, partant de la forme (2.15) de l'équation de Liouville, la réécrire, de manière formelle, comme

$$\boxed{\frac{\partial f}{\partial t} = -i\mathcal{L}f}. \quad (2.19)$$

Dans l'équation (2.19), \mathcal{L} est l'*opérateur de Liouville* classique, défini par

$$\mathcal{L}\bullet = -i\{H, \bullet\}, \quad (2.20)$$

où le symbole \bullet représente une fonction quelconque des coordonnées et des impulsions généralisées. L'équation (2.19) s'intègre formellement. Le hamiltonien H ne dépendant pas du temps, la fonction de distribution dans l'espace des phases est, à l'instant t ,

$$f(q, p, t) = e^{-i\mathcal{L}t} f(q, p, t = 0). \quad (2.21)$$

3. Valeurs moyennes des observables classiques

Soit $A(q, p)$ une variable dynamique du système (ou observable classique). C'est une grandeur physique fonction des coordonnées et des impulsions. On cherche à calculer en fonction du temps la moyenne d'ensemble $\langle A(t) \rangle$. On peut adopter deux points de vue différents pour étudier le système et calculer une telle moyenne.

3.1. Les deux points de vue

Le premier point de vue est celui que nous venons de décrire : l'évolution temporelle de la fonction de distribution dans l'espace des phases $f(q, p, t)$ est

gouvernée par l'équation de Liouville. La moyenne d'ensemble d'une variable dynamique $A(q, p)$ est donnée par la formule (2.3), soit, en utilisant la normalisation (2.4),

$$\langle A(t) \rangle = \frac{1}{N!h^{3N}} \int A(q, p) f(q, p, t) dq dp, \quad (3.1)$$

ou encore, de manière équivalente, à l'aide de l'opérateur de Liouville \mathcal{L} ,

$$\langle A(t) \rangle = \frac{1}{N!h^{3N}} \int A(q, p) e^{-i\mathcal{L}t} f(q, p, t=0) dq dp. \quad (3.2)$$

Dans le second point de vue, les coordonnées et les impulsions généralisées évoluent au cours du temps en suivant les équations de Hamilton. En conséquence, la variable dynamique $A(t) = A[q(t), p(t)]$ elle aussi évolue au cours du temps. On a, dans ce point de vue,

$$\frac{dA}{dt} = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial A}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial A}{\partial p_i} \dot{p}_i \right), \quad (3.3)$$

soit, compte tenu des équations de Hamilton (2.5),

$$\frac{dA}{dt} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial A}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial A}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i}. \quad (3.4)$$

La somme intervenant dans l'équation (3.4) est le crochet de Poisson de H et de A . On a donc

$$\frac{dA}{dt} = \{H, A\}, \quad (3.5)$$

ou encore, à l'aide de l'opérateur de Liouville,

$$\frac{dA}{dt} = i\mathcal{L}A. \quad (3.6)$$

Le hamiltonien H ne dépendant pas du temps, l'intégration formelle de l'équation (3.6) donne, à l'instant t ,

$$A(t) = e^{i\mathcal{L}t} A, \quad A = A[q, p]. \quad (3.7)$$

Dans ce second point de vue, la valeur moyenne d'une variable dynamique est donnée par

$$\langle A(t) \rangle = \frac{1}{N!h^{3N}} \int A(t) f(q, p, t=0) dq dp, \quad (3.8)$$

expression qui peut s'écrire aussi

$$\langle A(t) \rangle = \frac{1}{N!h^{3N}} \int e^{i\mathcal{L}t} A(q, p) f(q, p, t=0) dq dp. \quad (3.9)$$

Il est important de noter la différence de signe entre les équations d'évolution de la fonction de distribution (premier point de vue, formule (2.19)) et d'une variable dynamique (second point de vue, formule (3.6)).

3.2. Équivalence des deux points de vue

Les points de vue que nous venons de décrire sont en fait les analogues classiques des points de vue connus en mécanique quantique sous les noms respectifs de *représentation de Schrödinger* et de *représentation de Heisenberg*⁸. Ces deux points de vue sont équivalents, en ce sens qu'ils conduisent aux mêmes résultats pour les valeurs moyennes des grandeurs physiques.

Pour établir cette équivalence, on peut tout d'abord démontrer la propriété suivante de l'opérateur de Liouville,

$$- \int A \mathcal{L} f dq dp = \int \mathcal{L} A f dq dp, \quad (3.10)$$

propriété qui s'écrit, de manière plus explicite,

$$\int A \{H, f\} dq dp = - \int \{H, A\} f dq dp. \quad (3.11)$$

L'identité (3.11) se démontre en utilisant des intégrations par parties, et le fait que la fonction de distribution f s'annule pour $q_i = \pm\infty$ ou $p_i = \pm\infty$. De la propriété (3.10), on déduit l'égalité

$$\int A(q, p) e^{-i\mathcal{L}t} f(q, p, t=0) dq dp = \int e^{i\mathcal{L}t} A(q, p) f(q, p, t=0) dq dp, \quad (3.12)$$

qui permet de transférer la dépendance en temps de la fonction de distribution aux variables dynamiques, et *vice versa*. Ceci démontre l'identité des expressions (3.2) et (3.9) de $\langle A(t) \rangle$, autrement dit l'équivalence entre les deux points de vue en ce qui concerne le calcul des valeurs moyennes des grandeurs physiques.

⁸ Voir le paragraphe 5.

4. Opérateur densité

Le rôle de la fonction de distribution dans l'espace des phases $f(q, p, t)$ en mécanique statistique classique est joué en mécanique statistique quantique par l'opérateur densité $\rho(t)$, dont nous allons donner ici la définition et les principales propriétés.

4.1. États purs et mélanges statistiques

On considère un système quantique décrit par un hamiltonien H . Un *état pur* (ou état microscopique) est un état de la forme

$$|\phi\rangle = \sum_n C_n |\phi_n\rangle, \quad (4.1)$$

où les $\{|\phi_n\rangle\}$ désignent les fonctions propres d'un ensemble complet d'observables qui commutent, et forment donc une base orthonormée. Les nombres complexes C_n sont les coefficients du développement de l'état pur $|\phi\rangle$ sur les états $|\phi_n\rangle$. La valeur moyenne d'une grandeur physique (observable) A dans l'état pur $|\phi\rangle$ est donnée par

$$\langle A \rangle = \langle \phi | A | \phi \rangle = \sum_{n,m} \langle \phi_n | A | \phi_m \rangle C_n^* C_m. \quad (4.2)$$

En mécanique statistique, on cherche à décrire des ensembles statistiques de systèmes dans un état macroscopique donné, c'est-à-dire défini seulement par la spécification de variables macroscopiques. Un état macroscopique ne correspond pas à un état microscopique bien défini, mais à la donnée d'un ensemble d'états microscopiques $\{|\psi_i\rangle\}$, à chacun desquels est associé une probabilité d'occurrence p_i . C'est pourquoi un état macroscopique est appelé aussi *mélange statistique*. Les probabilités p_i sont positives et normalisées :

$$\sum_i p_i = 1. \quad (4.3)$$

La valeur moyenne d'une grandeur physique A dans l'état macroscopique considéré est donnée par

$$\langle A \rangle = \sum_i p_i \langle \psi_i | A | \psi_i \rangle. \quad (4.4)$$

4.2. Opérateur densité

Revenons à l'expression (4.4) de $\langle A \rangle$. Les états $\{|\psi_i\rangle\}$ du mélange statistique se décomposent sur la base orthonormée $\{|\phi_n\rangle\}$:

$$|\psi_i\rangle = \sum_n C_{ni} |\phi_n\rangle. \quad (4.5)$$

En introduisant ce développement dans la formule (4.4), on obtient :

$$\langle A \rangle = \sum_i p_i \sum_{n,m} \langle \phi_n | A | \phi_m \rangle C_{ni}^* C_{mi}. \quad (4.6)$$

On définit alors l'opérateur densité ρ comme

$$\rho = \sum_i |\psi_i\rangle p_i \langle \psi_i|. \quad (4.7)$$

Cet opérateur est hermitien et positif (ce qui signifie que, pour tout état $|\phi\rangle$, on a $\langle \phi | \rho | \phi \rangle \geq 0$). Il a pour éléments de matrice sur la base orthonormée $\{|\phi_n\rangle\}$:

$$\rho_{mn} = \langle \phi_m | \rho | \phi_n \rangle = \sum_i p_i C_{ni}^* C_{mi}. \quad (4.8)$$

Sur cette base, il est caractérisé par la *matrice densité*, d'éléments ρ_{mn} . On a la relation importante :

$$\langle A \rangle = \sum_{n,m} \langle \phi_m | \rho | \phi_n \rangle \langle \phi_n | A | \phi_m \rangle, \quad (4.9)$$

c'est-à-dire

$$\langle A \rangle = \text{Tr}(\rho A). \quad (4.10)$$

La condition de normalisation (4.3) implique que

$$\text{Tr} \rho = \sum_n \langle \phi_n | \rho | \phi_n \rangle = \sum_i p_i \sum_n |C_{ni}|^2 = \sum_i p_i = 1. \quad (4.11)$$

Toute l'information sur l'état macroscopique du système est contenue dans l'opérateur densité ρ .

Clairement, l'élément de matrice diagonal $\rho_{nn} = \langle \phi_n | \rho | \phi_n \rangle = \sum_i p_i |C_{ni}|^2$ représente la probabilité moyenne de trouver le système dans l'état $|\phi_n\rangle$. C'est la raison pour laquelle les éléments diagonaux ρ_{nn} de l'opérateur densité sont appelés *populations*. Les éléments non diagonaux $\rho_{mn} = \langle \phi_m | \rho | \phi_n \rangle$ sont appelés *cohérences*.

4.3. Équation de Liouville-von Neumann

Chacun des états $|\psi_i\rangle$ du mélange statistique évolue selon l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{d|\psi_i(t)\rangle}{dt} = H |\psi_i(t)\rangle. \quad (4.12)$$

Par conséquent, l'opérateur densité défini par la formule (4.7) évolue selon l'équation de Liouville-von Neumann

$$\frac{d\rho}{dt} = -\frac{i}{\hbar}[H, \rho], \quad (4.13)$$

que l'on peut réécrire, de manière formelle, comme

$$\boxed{\frac{d\rho}{dt} = -i\mathcal{L}\rho.} \quad (4.14)$$

Dans l'équation (4.14), \mathcal{L} est l'opérateur de Liouville quantique⁹, défini par

$$\mathcal{L}\bullet = \frac{1}{\hbar}[H, \bullet], \quad (4.15)$$

où le symbole \bullet représente ici un opérateur quelconque. L'équation (4.14) s'intègre formellement. Pour un hamiltonien H ne dépendant pas du temps, l'opérateur densité à l'instant t s'écrit

$$\rho(t) = e^{-i\mathcal{L}t} \rho(t=0) = e^{-iHt/\hbar} \rho(t=0) e^{iHt/\hbar}. \quad (4.16)$$

Il faut noter l'analogie formelle, due à l'utilisation de l'opérateur de Liouville, entre cette expression et l'expression (2.21) de la fonction de distribution classique à l'instant t .

Si les $\{|\phi_n\rangle\}$ sont les vecteurs propres du hamiltonien H et E_n les énergies propres correspondantes ($H|\phi_n\rangle = E_n|\phi_n\rangle$), on a

$$\begin{aligned} \rho_{nn}(t) &= \rho_{nn}(t=0), \\ \rho_{mn}(t) &= \rho_{mn}(t=0) e^{-i(E_m - E_n)t/\hbar}. \end{aligned} \quad (4.17)$$

Sur la base des vecteurs propres de H , les populations sont constantes dans le temps, et les cohérences oscillent aux fréquences angulaires de Bohr du système, $\omega_{mn} = (E_m - E_n)/\hbar$.

5. Valeurs moyennes des observables quantiques

On considère une grandeur physique A (observable) du système, dont on cherche à calculer en fonction du temps la valeur moyenne $\langle A(t) \rangle$. En mécanique quantique comme en mécanique classique, on peut adopter deux points de vue différents pour calculer cette moyenne.

⁹ L'opérateur de Liouville agit en réalité, non pas dans l'espace des états, mais dans l'espace des opérateurs : c'est la raison pour laquelle on le désigne quelquefois comme un *superopérateur*.

5.1. Les deux points de vue

Le premier point de vue est connu sous le nom de *représentation de Schrödinger* : l'opérateur densité évolue au cours du temps selon l'équation de Liouville-von Neumann. La moyenne de A est donnée par

$$\langle A(t) \rangle = \text{Tr} (\rho(t) A), \quad (5.1)$$

c'est-à-dire par

$$\langle A(t) \rangle = \text{Tr} (e^{-iHt/\hbar} \rho(t=0) e^{iHt/\hbar} A). \quad (5.2)$$

Dans le second point de vue, connu sous le nom de *représentation de Heisenberg*, l'équation d'évolution d'une observable A est l'équation de Heisenberg,

$$i\hbar \frac{dA}{dt} = [A, H], \quad (5.3)$$

qui s'écrit aussi, à l'aide de l'opérateur de Liouville \mathcal{L} ,

$$\frac{dA}{dt} = i\mathcal{L}A. \quad (5.4)$$

Pour un hamiltonien H ne dépendant pas du temps, l'intégration formelle de l'équation (5.4) donne

$$A(t) = e^{i\mathcal{L}t} A = e^{iHt/\hbar} A e^{-iHt/\hbar}. \quad (5.5)$$

Ici encore, grâce à l'utilisation de l'opérateur de Liouville, il y a une analogie formelle complète avec l'expression classique correspondante (3.7). Dans le point de vue de Heisenberg, la valeur moyenne d'une observable A se calcule comme

$$\langle A(t) \rangle = \text{Tr} (\rho(t=0) A(t)), \quad (5.6)$$

c'est-à-dire

$$\langle A(t) \rangle = \text{Tr} (\rho(t=0) e^{iHt/\hbar} A e^{-iHt/\hbar}). \quad (5.7)$$

En mécanique quantique aussi, il faut noter la différence de signe entre les équations d'évolution de l'opérateur densité (formule (4.14)) et d'une observable (formule (5.4)) dans les représentations de Schrödinger et de Heisenberg.

5.2. Équivalence des deux points de vue

Les deux points de vue sont équivalents : ils donnent les mêmes résultats pour les valeurs moyennes des grandeurs physiques. Les expressions (5.2) et (5.7) de $\langle A(t) \rangle$ sont en effet identiques, puisque la trace d'un produit d'opérateurs est invariante par permutation circulaire de ceux-ci.

6. Fonction de distribution et opérateur densité pour un système à l'équilibre thermique

Des formes particulièrement importantes de la fonction de distribution dans l'espace des phases et de l'opérateur densité sont celles qui décrivent un système à l'équilibre thermique, dans l'*ensemble canonique* (dans lequel le système peut échanger de la chaleur avec un thermostat), ou dans l'*ensemble grand canonique* (dans lequel le système peut échanger de la chaleur et des particules avec un réservoir).

6.1. Équilibre canonique

L'opérateur densité (ou la fonction de distribution) d'un système de hamiltonien H , en équilibre avec un thermostat à la température T , est l'opérateur densité (ou la fonction de distribution) *canonique*

$$\rho = Z^{-1} e^{-\beta H}, \quad \beta = (kT)^{-1}, \quad (6.1)$$

où k est la constante de Boltzmann.

Pour un système quantique, la fonction de partition Z est donnée par

$$Z = \text{Tr} e^{-\beta H}. \quad (6.2)$$

La trace porte sur tous les états du système.

En mécanique classique, la trace devient une intégrale sur l'espace des phases. La fonction de partition d'un système classique de N particules dans un espace à 3 dimensions s'écrit

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\beta H} dq dp. \quad (6.3)$$

6.2. Équilibre grand canonique

Dans l'ensemble grand canonique, le nombre de particules du système peut varier. L'opérateur densité (ou la fonction de distribution) d'un système de hamiltonien H , en équilibre avec un réservoir de température T et de potentiel chimique μ , est l'opérateur densité (ou la fonction de distribution) *grand canonique*

$$\rho = \Xi^{-1} e^{-\beta(H - \mu N)}. \quad (6.4)$$

Pour un système quantique, la grande fonction de partition Ξ est donnée par

$$\Xi = \text{Tr} e^{-\beta(H - \mu N)}. \quad (6.5)$$

La trace porte sur tous les états avec toutes les valeurs possibles du nombre de particules.

Pour obtenir la grande fonction de partition d'un système classique, on peut par exemple utiliser la relation générale

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z_N, \quad (6.6)$$

dans laquelle on prend pour Z_N la fonction de partition classique d'un système de N particules.

Bibliographie

- R. BALESCU, *Statistical dynamics. Matter out of equilibrium*, Imperial College Press, Londres, 1997.
- R. BALIAN, *From microphysics to macrophysics*, Vol. 1, Springer-Verlag, Berlin, 1991.
- R. BALIAN, *De la mécanique statistique hors d'équilibre aux équations de transport*, Ann. Phys. Fr. **21**, 437 (1996).
- P.M. CHAIKIN and T.C. LUBENSKY, *Principles of condensed matter physics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
- C. COHEN-TANNOUJJI, B. DIU et F. LALOË, *Mécanique quantique*, Tome 1, Hermann, Paris, 1988.
- S. DATTA GUPTA, *Relaxation phenomena in condensed matter physics*, Academic Press, Orlando, 1987.
- H. GRABERT, *Projection operator techniques in nonequilibrium statistical mechanics*, Springer Tracts in Modern Physics **95**, Springer-Verlag, Berlin, 1982.
- W. GREINER, L. NEISE and H. STÖCKER, *Thermodynamics and statistical mechanics*, Springer-Verlag, Berlin, 1995.
- R. KUBO, M. TODA and N. HASHITSUME, *Statistical physics II : nonequilibrium statistical mechanics*, Second edition, Springer-Verlag, Berlin, 1991.
- L. LANDAU et E. LIFCHITZ, *Mécanique*, Quatrième édition, Éditions Mir, Moscou, 1982.
- D.A. MCQUARRIE, *Statistical mechanics*, Harper Collins Publishers, New York, 1976.
- M. TODA, R. KUBO and N. SAITÔ, *Statistical physics I : equilibrium statistical mechanics*, Second edition, Springer-Verlag, Berlin, 1992.
- D. ZUBAREV, V. MOROZOV and G. RÖPKE, *Statistical mechanics of nonequilibrium processes, Vol. 1 : Basic concepts, kinetic theory*, Akademie Verlag, Berlin, 1996.

7. Fonctions de distribution réduites

1. Systèmes de particules classiques en interaction

Nous considérons ici des systèmes de N particules classiques identiques en interaction ($N \gg 1$). Il peut s'agir de systèmes de molécules, d'atomes, d'ions ou d'électrons. Ces particules sont supposées confinées à l'intérieur d'un volume V , évidemment très supérieur au volume d'un atome. La forme du hamiltonien du système dépend de la physique du problème.

- Pour un système de N particules ponctuelles identiques de masse m , en l'absence de champs extérieurs, le hamiltonien est de la forme

$$H_N = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^N u(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|). \quad (1.1)$$

Le premier des deux termes ci-dessus est l'énergie cinétique des particules. C'est une somme de termes dont chacun dépend seulement de l'impulsion d'une particule unique. Le second terme représente les interactions entre les particules. Il est écrit ici comme une somme d'interactions de paire, c'est-à-dire d'interactions entre les particules prises deux à deux. Chacun de ces termes ne dépend que de la distance entre les deux particules de la paire. Les interactions qui feraient intervenir plus de deux particules ne sont pas prises en compte.

- Les particules peuvent également être soumises à un potentiel scalaire $\mathcal{V}(\mathbf{r})$ tenant compte de la présence éventuelle d'un champ gravitationnel extérieur. Le hamiltonien du système s'écrit alors :

$$H_N = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N \mathcal{V}(\mathbf{r}_i) + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^N u(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|). \quad (1.2)$$

- Si les particules portent une charge q et sont soumises à un potentiel scalaire $\phi(\mathbf{r}, t)$ et à un potentiel vecteur $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ décrivant un champ électromagnétique extérieur, le hamiltonien du système s'écrit :

$$H_N = \sum_{i=1}^N \frac{[\mathbf{p}_i - q\mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t)]^2}{2m} + q \sum_{i=1}^N \phi(\mathbf{r}_i, t) + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^N u(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|). \quad (1.3)$$

2. Équation de Liouville pour un système de N particules ponctuelles classiques indiscernables

2.1. Fonction de distribution dans l'espace des phases

Rappelons que, pour un système classique décrit par des coordonnées généralisées q_i et des impulsions généralisées p_i , la fonction de distribution dans l'espace des phases, désignée de manière abrégée par $f(q, p, t)$, permet de calculer la moyenne d'ensemble d'une variable dynamique quelconque $A(q, p)$ comme l'intégrale dans l'espace des phases de cette variable pondérée par la fonction de distribution :

$$\langle A(t) \rangle = \frac{\int A(q, p) f(q, p, t) dq dp}{\int f(q, p, t) dq dp}. \quad (2.1)$$

Pour un système de N particules ponctuelles indiscernables de positions \mathbf{r}_i et d'impulsions \mathbf{p}_i ($i = 1, \dots, N$), la fonction de distribution dans l'espace des phases, $f(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N, t)$, est convenablement normalisée par la condition

$$\frac{1}{N! h^{3N}} \int f(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N, t) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_N = 1, \quad (2.2)$$

qui s'écrit aussi, de manière plus compacte,

$$\int f(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N, t) d\tau_N = 1. \quad (2.3)$$

Dans l'équation (2.3), on a introduit la notation condensée

$$d\tau_N = \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^N \frac{d\Omega_i}{h^3}, \quad d\Omega_i = d\mathbf{r}_i d\mathbf{p}_i \quad (i = 1, \dots, N). \quad (2.4)$$

La fonction de distribution f obéit à l'équation de Liouville $df/dt = 0$, que nous nous proposons d'écrire de manière explicite en tenant compte de la forme spécifique (formules (1.1), (1.2) ou (1.3)) du hamiltonien des N particules.

2.2. Forme générale de l'équation de Liouville

L'équation de Liouville pour f est de la forme :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \dot{\mathbf{r}}_i \cdot \nabla_{\mathbf{r}_i} f + \sum_{i=1}^N \dot{\mathbf{p}}_i \cdot \nabla_{\mathbf{p}_i} f = 0. \quad (2.5)$$

Dans cette équation, $\nabla_{\mathbf{r}_i}$ (resp. $\nabla_{\mathbf{p}_i}$) désigne le gradient par rapport aux variables de position (resp. d'impulsion). S'il est clair que, dans l'équation (2.5), $\dot{\mathbf{r}}_i$ n'est autre que la vitesse \mathbf{v}_i de la particule i , il est en revanche nécessaire d'explicitier $\dot{\mathbf{p}}_i$.

On peut écrire, d'une manière générale,

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = \mathbf{F}_i, \quad (2.6)$$

où \mathbf{F}_i représente la force s'exerçant sur la particule i . Cette force est la somme de la force \mathbf{X}_i due aux potentiels scalaire et vecteur éventuellement présents et des forces \mathbf{X}_{ij} dues aux autres particules :

$$\mathbf{F}_i = \mathbf{X}_i + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \mathbf{X}_{ij}. \quad (2.7)$$

La force \mathbf{X}_{ij} dérive du potentiel d'interaction de paire correspondant :

$$\mathbf{X}_{ij} = -\nabla_{\mathbf{r}_i} u(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|). \quad (2.8)$$

Quant à la force \mathbf{X}_i due aux potentiels scalaire et vecteur, son expression explicite dépend naturellement de la situation physique considérée¹.

Nous allons maintenant préciser la forme de l'équation de Liouville (2.5), tout d'abord pour des particules sans interactions, puis en présence d'interactions de paire.

2.3. Particules sans interactions

Dans le cas simple où les particules n'interagissent pas, le hamiltonien H_N se décompose en une somme de termes à une particule,

$$H_N = \sum_{i=1}^N h(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i), \quad (2.9)$$

dont la forme précise dépend de la physique du problème, et la force \mathbf{F}_i se réduit à \mathbf{X}_i .

L'équation de Liouville correspondante s'écrit par conséquent sous la forme

$$\boxed{\frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i \cdot \nabla_{\mathbf{r}_i} f + \sum_{i=1}^N \mathbf{X}_i \cdot \nabla_{\mathbf{p}_i} f = 0.} \quad (2.10)$$

¹ Le calcul détaillé de \mathbf{X}_i pour une particule en présence de potentiels scalaire et vecteur décrivant un champ électromagnétique extérieur est effectué en Appendice à la fin de ce chapitre.

2.4. Particules en présence d'interactions de paire

Lorsque l'on prend en compte les interactions de paire, le hamiltonien H_N ne s'écrit plus comme la somme de termes à une particule, et la force \mathbf{F}_i est la somme de \mathbf{X}_i et des forces \mathbf{X}_{ij} exercées par les autres particules (formule (2.7)).

L'équation de Liouville s'écrit alors sous la forme

$$\boxed{\frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i \cdot \nabla_{\mathbf{r}_i} f + \sum_{i=1}^N \mathbf{F}_i \cdot \nabla_{\mathbf{p}_i} f = 0.} \quad (2.11)$$

Pour un système de N particules, il n'est pas possible d'aborder directement la résolution d'une telle équation. C'est la raison pour laquelle on établit un formalisme qui permet d'emblée d'éliminer l'information non pertinente.

3. Fonctions de distribution réduites. Hiérarchie BBGKY

Pour simplifier l'exposé, on suppose ici qu'il n'y a pas de champ électromagnétique : $\phi = 0$, $\mathbf{A} = 0$. Il peut toutefois exister un champ gravitationnel décrit par un potentiel scalaire $\mathcal{V}(\mathbf{r})$. Le hamiltonien du système est donc de la forme (1.1) ou (1.2). Comme il n'y a pas de potentiel vecteur, $\dot{\mathbf{r}}_i$ est indépendant de \mathbf{r}_i (on a $\dot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{v}_i = \mathbf{p}_i/m$). De même, $\dot{\mathbf{p}}_i$ est indépendant de \mathbf{p}_i (on a $\dot{\mathbf{p}}_i = -\nabla \mathcal{V}(\mathbf{r}_i)$).

3.1. Fonctions de distribution réduites

Dans un système de N particules ponctuelles classiques identiques, considérées comme indiscernables, de positions \mathbf{r}_i et d'impulsions \mathbf{p}_i ($i = 1, \dots, N$), les variables dynamiques intéressantes en pratique sont, soit des fonctions des coordonnées et des impulsions d'un très petit nombre de particules, soit des sommes de fonctions de ce type.

Par exemple, l'énergie cinétique totale du système est la somme des énergies cinétiques individuelles $\mathbf{p}_i^2/2m$ (variables dynamiques à une particule). De même, les interactions entre les particules étant limitées aux interactions de paire, l'énergie potentielle totale est la somme des énergies potentielles de paire (variables dynamiques à deux particules). Les valeurs moyennes de ces deux quantités s'obtiennent respectivement comme les intégrales

$$\langle E_c(t) \rangle = \int \left[\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \right] f(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N, t) d\tau_N \quad (3.1)$$

et

$$\langle E_p(t) \rangle = \int \left[\sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^N u(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right] f(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N, t) d\tau_N. \quad (3.2)$$

Clairement, pour calculer des moyennes de ce type, il n'est pas nécessaire de connaître la fonction de distribution complète² $f(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N, t)$. Il suffit en fait de connaître les *fonctions de distribution réduites* à une et à deux particules, $f^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t)$ et $f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2, t)$, définies respectivement par

$$f^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t) = \frac{1}{h^{3N}} \frac{1}{(N-1)!} \int f(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N, t) d\Omega_2 \dots d\Omega_N \quad (3.3)$$

et par

$$f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2, t) = \frac{1}{h^{3N}} \frac{1}{(N-2)!} \int f(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N, t) d\Omega_3 \dots d\Omega_N. \quad (3.4)$$

On a les relations

$$\int f^{(1)} d\Omega_1 = N, \quad \int f^{(2)} d\Omega_1 d\Omega_2 = N(N-1), \quad (N-1) f^{(1)} = \int f^{(2)} d\Omega_2. \quad (3.5)$$

De même, plus généralement, on introduit les fonctions de distribution réduites à un nombre quelconque n de particules ($1 \leq n < N$), $f^{(n)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{p}_n, t)$, définies par

$$\begin{aligned} f^{(n)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{p}_n, t) \\ = \frac{1}{h^{3N}} \frac{1}{(N-n)!} \int f(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N, t) d\Omega_{n+1} \dots d\Omega_N. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Ainsi, $f^{(n)}$ est proportionnelle à la densité de probabilité de trouver à l'instant t une molécule en $\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1$, une autre en $\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2, \dots$ et une n -ième en $\mathbf{r}_n, \mathbf{p}_n$, quelles que soient les positions et impulsions des $(N-n)$ autres molécules. Les fonctions de distribution $f^{(1)}, f^{(2)}, \dots, f^{(n)}, \dots$ ($n < N$) sont bien sûr qualifiées de *réduites* parce qu'elles ne dépendent que d'un nombre limité de variables.

Les fonctions de distribution réduites les plus utiles en pratique – et aussi les plus simples à manipuler – sont $f^{(1)}$ et $f^{(2)}$. Nous allons ici établir les équations d'évolution pour ces deux quantités lorsque les seules interactions entre les particules sont les interactions de paire.

3.2. Équation d'évolution de $f^{(1)}$: cas sans interactions

En l'absence d'interactions, l'équation de Liouville pour la fonction de distribution complète f est de la forme (2.10). En intégrant cette équation sur $d\Omega_2 \dots d\Omega_N$ dans tout l'espace des phases, on peut obtenir une équation d'évolution pour $f^{(1)}$.

² Celle-ci contient en effet, outre l'information pertinente, des informations sur les corrélations entre trois, quatre ..., particules.

Ce calcul repose sur la propriété suivante : la fonction de distribution dans l'espace des phases f s'annule lorsque l'un de ses arguments – excepté t – devient infini. C'est là une condition mathématiquement nécessaire, puisque f doit être normalisable. Physiquement, le fait que f s'annule lorsque la particule atteint les limites du volume qui la contient traduit l'impossibilité pour elle de quitter ce volume (il lui faudrait pour cela acquérir une énergie potentielle infinie). De même, le fait que f s'annule lorsque l'impulsion devient infinie correspond à l'impossibilité pour la particule d'acquérir une énergie cinétique infinie. Ainsi, tous les termes dans lesquels la présence d'une dérivée permet de réduire d'une unité le nombre d'intégrations successives conduisent à un résultat nul³.

On peut montrer ainsi que les termes du premier membre de l'équation de Liouville (2.10) donnent après intégration sur $d\Omega_2 \dots d\Omega_N$ une contribution égale à

$$\frac{\partial f^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t)}{\partial t} + \mathbf{v}_1 \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} f^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t) + \mathbf{X}_1 \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} f^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t). \quad (3.7)$$

En l'absence d'interactions, la fonction de distribution à une particule obéit donc à l'équation d'évolution

$$\boxed{\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t} + \mathbf{v}_1 \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} f^{(1)} + \mathbf{X}_1 \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} f^{(1)} = 0.} \quad (3.8)$$

L'équation (3.8) est une simple équation de conservation. Elle est identique à l'équation de Liouville pour la fonction de distribution, notée $f^{(1)}$, d'un système qui se réduirait à une particule unique, et dont l'espace des phases aurait par conséquent 6 dimensions.

3.3. Équation d'évolution de $f^{(1)}$ en présence d'interactions de paire. Hiérarchie BBGKY

On part maintenant de l'équation de Liouville (2.11). Les interactions de paire donnent une contribution supplémentaire à $\partial f^{(1)}/\partial t$ égale à

$$\frac{1}{h^{3N}} \frac{1}{(N-1)!} \int \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \mathbf{X}_{ij} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_i} f \, d\Omega_2 \dots d\Omega_N. \quad (3.9)$$

Cette contribution est une somme de $(N-1)$ termes, correspondant aux diverses valeurs de l'indice j . Ces termes sont tous égaux, car, les particules étant indiscernables, la fonction de distribution f est symétrique par rapport à ses divers

³ Le calcul est assez simple à écrire dans le cas considéré ici où, en l'absence de potentiel vecteur, $\dot{\mathbf{r}}_i$ est indépendant de \mathbf{r}_i et $\dot{\mathbf{p}}_i$ est indépendant de \mathbf{p}_i . Le résultat peut en être étendu au cas où un potentiel vecteur est présent. Il est nécessaire pour cela de prendre en compte les équations de Hamilton.

arguments. Compte tenu de la définition (3.4) de $f^{(2)}$, la contribution de l'un quelconque des $(N - 1)$ termes, après intégration sur $d\Omega_3 \dots d\Omega_N$, est égale à

$$\frac{1}{N-1} \int \mathbf{X}_{12} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} f^{(2)} d\Omega_2. \quad (3.10)$$

Finalement, la fonction de distribution à une particule obéit, en présence d'interactions de paire, à l'équation d'évolution

$$\boxed{\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t} + \mathbf{v}_1 \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} f^{(1)} + \mathbf{X}_1 \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} f^{(1)} + \int \mathbf{X}_{12} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} f^{(2)} d\Omega_2 = 0.} \quad (3.11)$$

Cette équation fait intervenir la fonction de distribution à deux particules $f^{(2)}$.

De même, l'équation d'évolution de $f^{(2)}$ dépend de $f^{(3)}$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f^{(2)}}{\partial t} + \mathbf{v}_1 \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} f^{(2)} + \mathbf{v}_2 \cdot \nabla_{\mathbf{r}_2} f^{(2)} + (\mathbf{X}_1 + \mathbf{X}_{12}) \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} f^{(2)} + (\mathbf{X}_2 + \mathbf{X}_{21}) \cdot \nabla_{\mathbf{p}_2} f^{(2)} \\ + \int (\mathbf{X}_{13} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} f^{(3)} + \mathbf{X}_{23} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_2} f^{(3)}) d\Omega_3 = 0. \end{aligned} \quad (3.12)$$

On peut, de manière analogue, écrire l'équation d'évolution de $f^{(n)}$: cette équation fait intervenir $f^{(n+1)}$. On obtient ainsi de proche en proche une chaîne d'équations, dont la dernière, pour $n = N$, n'est autre que l'équation de Liouville pour la fonction de distribution complète $f^{(N)} = f$. Aucune de ces équations, sauf la dernière, n'est fermée : il faut connaître $f^{(n+1)}$ pour pouvoir étudier l'évolution de $f^{(n)}$. L'ensemble de ces équations, pour n variant de 1 à N , constitue la *hiérarchie BBGKY*, d'après les différents auteurs qui l'ont établie indépendamment : N.N. Bogoliubov (1946), M. Born (1946), M.S. Green (1946), J.G. Kirkwood (1946) et J. Yvon (1935).

Ce système d'équations en chaîne de structure hiérarchique, faisant intervenir des fonctions à un nombre réduit mais croissant de variables, est exact. Il est valable même en présence de potentiels scalaire et vecteur correspondant à des champs extérieurs appliqués. Considéré dans son ensemble, il est équivalent à l'équation de Liouville. Tant qu'aucune approximation n'est faite, la hiérarchie BBGKY est valable quelle que soit la densité $n = N/V$ des particules, pourvu toutefois que l'on reste dans le cadre des interactions de paire. Son intérêt est de permettre de procéder à des approximations, qui conduisent à tronquer la hiérarchie à un certain niveau – en pratique, après $f^{(1)}$.

Un exemple d'une telle approximation est fourni par l'*équation de Vlasov*, applicable aux plasmas (gaz ionisés). Cette équation est établie au moyen d'une approximation de type *champ moyen*, dans laquelle les corrélations entre particules sont négligées.

4. Équation de Vlasov

4.1. Approximation de champ moyen

Revenons à la hiérarchie BBGKY, et supposons que dans l'équation (3.11) pour $f^{(1)}$ on puisse remplacer la fonction de distribution à deux particules par l'expression approchée

$$f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t) \simeq f^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t) f^{(1)}(\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2, t). \quad (4.1)$$

Les corrélations dans l'espace des phases sont alors négligées et l'équation (3.11) devient :

$$\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t} + \mathbf{v}_1 \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} f^{(1)} + (\mathbf{X}_1 + \int \mathbf{X}_{12} f^{(1)}(\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2, t) d\Omega_2) \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} f^{(1)} = 0. \quad (4.2)$$

La force $\int \mathbf{X}_{12} f^{(1)}(\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2, t) d\Omega_2$, produite en moyenne par les autres particules, s'ajoute donc à la force extérieure \mathbf{X}_1 agissant sur la particule de position \mathbf{r}_1 et d'impulsion \mathbf{p}_1 .

L'approximation faite en négligeant les corrélations dans l'espace des phases est une approximation de champ moyen. Le champ moyen dépend cependant lui-même de la fonction de distribution à une particule que l'on cherche à déterminer. Cette équation a été proposée par A.A. Vlasov en 1937 pour l'étude de l'évolution d'un plasma hors d'équilibre, milieu dans lequel les interactions coulombiennes entre particules chargées jouent un rôle très important. À cause de la longue portée de ces interactions, le potentiel moyen agissant sur une particule donnée est effectivement produit par un nombre très grand d'autres particules. L'effet principal des interactions coulombiennes est donc l'effet collectif de champ moyen.

4.2. Invariance par renversement du temps

Il est intéressant ici de souligner quelques propriétés liées au renversement du temps. Au niveau microscopique, le hamiltonien H ne dépend que des coordonnées généralisées q_i et des impulsions généralisées p_i . Les équations de Hamilton sont invariantes lorsque l'on change le signe du temps⁴ : $t \rightarrow -t$. Il en est de même pour l'équation de Liouville pour la fonction de distribution complète f , ainsi que des équations de la hiérarchie BBGKY, tant qu'aucune approximation n'y est effectuée.

Clairement, l'invariance par renversement du temps est préservée par l'approximation de décorrélation (4.1). En conséquence⁵, l'équation de Vlasov, tout comme l'équation de Liouville, est invariante par renversement du temps : si l'on change

⁴ En présence d'un potentiel vecteur, il convient de changer également le signe de celui-ci.

⁵ Ce ne sera pas le cas de l'équation de Boltzmann décrivant l'évolution de la fonction de distribution à une particule dans les gaz dilués, équation qui sera introduite au chapitre 8.

t en $-t$ dans l'équation de Vlasov (4.2), il faut changer simultanément \mathbf{p} en $-\mathbf{p}$ et l'on constate que $f^{(1)}(\mathbf{r}, -\mathbf{p}, -t)$ vérifie la même équation que $f^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$.

L'équation de Vlasov décrit en fait le début de l'évolution d'un gaz ionisé hors d'équilibre, mais ne peut pas décrire le processus irréversible qui amène finalement ce plasma à l'équilibre lorsque les contraintes extérieures ont été relâchées.

5. Invariance de jauge

Considérons ici le cas de particules chargées en présence d'un potentiel scalaire et d'un potentiel vecteur décrivant un champ électromagnétique extérieur.

Les équations d'évolution précédentes ont été obtenues dans le cadre du formalisme hamiltonien de la mécanique classique, qui fait appel aux potentiels, et non aux champs. Elles ne sont donc pas invariantes de jauge. Pour faire apparaître explicitement l'invariance de jauge, il est nécessaire de travailler à l'aide de grandeurs indépendantes de la jauge, telles que la position et la vitesse des particules.

Nous nous proposons d'illustrer cette question sur un exemple très simple, celui de l'équation de Liouville dans l'espace des phases à une particule (équation (3.8)). L'état d'une particule à un instant donné étant défini par la donnée de sa position \mathbf{r} et de son impulsion \mathbf{p} , l'équation de Liouville pour la fonction de distribution à une particule⁶ $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ dépend de la jauge choisie.

Pour respecter l'invariance de jauge, on écrit l'équation d'évolution pour la fonction de distribution à une particule $F(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$, dont les arguments \mathbf{r} et \mathbf{v} sont indépendants de la jauge. Par définition, on a

$$F(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{v} = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{p}, \quad \mathbf{p} = m\mathbf{v} + q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \quad (5.1)$$

c'est-à-dire

$$F(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = m^3 f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t). \quad (5.2)$$

Il est possible de déduire de l'équation de Liouville (3.8) pour $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ l'équation de Liouville vérifiée par $F(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$. On peut montrer que celle-ci s'écrit simplement sous la forme :

$$\frac{\partial F(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} F(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) + \frac{1}{m} q [\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{v} \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)] \cdot \nabla_{\mathbf{v}} F(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = 0. \quad (5.3)$$

Cette équation est effectivement invariante de jauge. La force agissant sur une particule est la force de Lorentz $q [\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{v} \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)]$, qui ne fait intervenir que les champs, et non les potentiels.

L'analyse peut être étendue au cas où des interactions sont présentes.

⁶ Pour simplifier l'écriture, nous désignerons dorénavant cette fonction par $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ (au lieu de $f^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$).

Appendice 7

Équations du mouvement pour une particule dans un champ électromagnétique

Le hamiltonien d'une particule de masse m et de charge q en présence des potentiels scalaire et vecteur $\phi(\mathbf{r}, t)$ et $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ s'écrit

$$h(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{[\mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)]^2}{2m} + q\phi(\mathbf{r}, t). \quad (\text{A.7.1})$$

Les champs électrique et magnétique sont obtenus à partir des potentiels scalaire et vecteur comme

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) &= -\nabla\phi(\mathbf{r}, t) - \frac{\partial\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)}{\partial t}, \\ \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) &= \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}, t). \end{aligned} \quad (\text{A.7.2})$$

L'ensemble des deux potentiels $\phi(\mathbf{r}, t)$ et $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ constitue une *jauge*. La jauge n'est pas unique : les potentiels $\phi'(\mathbf{r}, t)$ et $\mathbf{A}'(\mathbf{r}, t)$, définis par

$$\begin{aligned} \phi'(\mathbf{r}, t) &= \phi(\mathbf{r}, t) - \frac{\partial}{\partial t} \chi(\mathbf{r}, t), \\ \mathbf{A}'(\mathbf{r}, t) &= \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) + \nabla\chi(\mathbf{r}, t), \end{aligned} \quad (\text{A.7.3})$$

où $\chi(\mathbf{r}, t)$ est une fonction quelconque de \mathbf{r} et de t , décrivent le même champ électromagnétique que les potentiels $\phi(\mathbf{r}, t)$ et $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$. Plusieurs choix de jauge sont possibles pour un champ électromagnétique donné.

Les équations de Hamilton s'écrivent

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \nabla_{\mathbf{p}} h. \quad (\text{A.7.4})$$

et

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = -\nabla_{\mathbf{r}} h. \quad (\text{A.7.5})$$

L'équation (A.7.4), qui se réécrit

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \frac{\mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)}{m}, \quad (\text{A.7.6})$$

montre qu'en présence d'un potentiel vecteur $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ la relation entre l'impulsion \mathbf{p} et la vitesse $\mathbf{v} = d\mathbf{r}/dt$ d'une particule n'est pas simplement $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$, comme en l'absence de potentiel vecteur, mais

$$\boxed{\mathbf{p} = m\mathbf{v} + q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)}. \quad (\text{A.7.7})$$

La quantité de mouvement $m\mathbf{v}$ est une grandeur physique véritable, indépendante de la jauge. En effet, en présence de champs électrique et magnétique, $m d\mathbf{v}/dt$ est égal à la force de Lorentz

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = q [\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{v} \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)], \quad (\text{A.7.8})$$

qui ne fait intervenir que les champs, et non les potentiels. L'équation (A.7.7) montre qu'en revanche, l'impulsion \mathbf{p} dépend de la jauge choisie.

L'équation (A.7.5), quant à elle, permet de donner une expression explicite de $d\mathbf{p}/dt$ en fonction des potentiels scalaire et vecteur. Pour obtenir $d\mathbf{p}/dt$, on peut par exemple, en partant de l'expression (A.7.1) du hamiltonien à une particule h et de l'équation (A.7.5), écrire, pour la composante p_x de l'impulsion,

$$\frac{dp_x}{dt} = -q \frac{\partial \phi(\mathbf{r}, t)}{\partial x} + q\mathbf{v} \cdot \frac{\partial \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)}{\partial x}. \quad (\text{A.7.9})$$

Ce résultat peut s'obtenir également (un peu moins directement) de la manière suivante. On déduit de l'équation (A.7.7) que

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = m \frac{d\mathbf{v}}{dt} + q \frac{d\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)}{dt}, \quad (\text{A.7.10})$$

égalité qui s'écrit aussi sous la forme

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = m \frac{d\mathbf{v}}{dt} + q \frac{\partial \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + q(\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{A}(\mathbf{r}, t). \quad (\text{A.7.11})$$

Par suite, en utilisant l'expression (A.7.8) de $m d\mathbf{v}/dt$, on obtient

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = q [\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{v} \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)] + q \frac{\partial \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + q(\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{A}(\mathbf{r}, t). \quad (\text{A.7.12})$$

L'expression de $d\mathbf{p}/dt$ fait donc intervenir les potentiels scalaire et vecteur :

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = -q\nabla\phi(\mathbf{r}, t) + q\mathbf{v} \times (\nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)) + q(\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{A}(\mathbf{r}, t). \quad (\text{A.7.13})$$

On retrouve bien, pour dp_x/dt , l'expression (A.7.9).

On écrit finalement

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = \mathbf{X}, \quad (\text{A.7.14})$$

où \mathbf{X} représente la force due aux potentiels scalaire et vecteur. Cette force, dont l'expression explicite figure au second membre de l'équation (A.7.13), est différente de la force de Lorentz $q[\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{v} \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)]$.

Bibliographie

- R. BALESCU, *Statistical dynamics. Matter out of equilibrium*, Imperial College Press, Londres, 1997.
- R. BALIAN, *From microphysics to macrophysics*, Vol. 1, Springer-Verlag, Berlin, 1991.
- R. BALIAN, *From microphysics to macrophysics*, Vol. 2, Springer-Verlag, Berlin, 1992.
- R. BALIAN, *De la mécanique statistique hors d'équilibre aux équations de transport*, Ann. Phys. Fr. **21**, 437 (1996).
- C. CERCIGNANI, *Ludwig Boltzmann, the man who trusted atoms*, Oxford University Press, Oxford, 1998.
- C. COHEN-TANNOUJDI, B. DIU et F. LALOË, *Mécanique quantique*, Tome 1, Hermann, Paris, 1988.
- C. COHEN-TANNOUJDI, B. DIU et F. LALOË, *Mécanique quantique*, Tome 2, Hermann, Paris, 1993.
- S. DATTA GUPTA, *Relaxation phenomena in condensed matter physics*, Academic Press, Orlando, 1987.
- B. DIU, C. GUTHMANN, D. LEDERER et B. ROULET, *Physique statistique*, Hermann, Paris, 1989.
- K. HUANG, *Statistical mechanics*, Second edition, Wiley, New York, 1987.
- H.J. KREUZER, *Nonequilibrium thermodynamics and its statistical foundations*, Clarendon Press, Oxford, 1981.
- R. KUBO, M. TODA and N. HASHITSUME, *Statistical physics II : nonequilibrium statistical mechanics*, Second edition, Springer-Verlag, Berlin, 1991.
- L. LANDAU et E. LIFCHITZ, *Mécanique*, Quatrième édition, Éditions Mir, Moscou, 1982.
- E. LIFCHITZ et L. PITAYEVSKI, *Cinétique physique*, Éditions Mir, Moscou, 1990.
- J.A. MCLENNAN, *Introduction to nonequilibrium statistical mechanics*, Prentice Hall, Englewoods Cliffs, 1989.
- D.A. MCQUARRIE, *Statistical mechanics*, Harper Collins Publishers, New York, 1976.
- M. TODA, R. KUBO and N. SAIÔ, *Statistical physics I : equilibrium statistical mechanics*, Second edition, Springer-Verlag, Berlin, 1992.
- J. YVON, *Les corrélations et l'entropie*, Dunod, Paris, 1966.

8. Équation de Boltzmann

1. Le but de la théorie cinétique

1.1. Le gaz classique dilué

Le système auquel on s'intéresse dans la théorie cinétique classique des gaz est un gaz *dilué* de N molécules identiques de masse m contenu dans une boîte de volume V . Le gaz est suffisamment dilué pour être presque *parfait* : la distance moyenne entre molécules, $d \sim n^{-1/3}$, où $n = N/V$ désigne la densité du gaz, est grande devant la portée r_0 des forces intermoléculaires, de sorte que les molécules sont la plupart du temps libres et indépendantes¹. Nous analyserons l'influence des collisions, qui redistribuent l'énergie entre les molécules, jouant ainsi un rôle essentiel dans l'évolution vers l'équilibre d'un gaz initialement hors d'équilibre. Seules seront prises en compte les *collisions binaires* : celles qui font intervenir plus de deux molécules à la fois seront négligées, ce qui est tout à fait légitime dans un gaz dilué. Les molécules sont supposées sans structure interne (molécules monoatomiques). Ceci implique naturellement l'élasticité des collisions, tout transfert d'énergie à des degrés de liberté internes étant exclu.

La température est supposée suffisamment élevée et la densité suffisamment faible pour que les molécules puissent être représentées par des paquets d'onde localisés, de dimensions – mesurées par la *longueur d'onde thermique* $\lambda = h/\sqrt{2\pi mkT}$ – petites comparées à la distance intermoléculaire moyenne :

$$n\lambda^3 \ll 1. \quad (1.1)$$

Chaque molécule peut alors être considérée comme une particule *classique* avec une position et une impulsion bien définies. Les particules sont cependant traitées comme indiscernables.

1.2. Fonction de distribution à une particule

Le gaz, modélisé par un système de N particules ponctuelles classiques indiscernables, est décrit par un hamiltonien H dépendant des coordonnées et des

¹ Plus précisément, un gaz est dit parfait lorsque l'énergie potentielle d'interaction entre les molécules est négligeable devant leur énergie cinétique. À température fixée, cette approximation est d'autant meilleure que le gaz est plus dilué.

impulsions de toutes les particules². L'espace des phases d'un tel système ayant $6N$ dimensions, la fonction de distribution dans l'espace des phases dépend, outre du temps, de $6N$ variables coordonnées et impulsions. Dans le cas d'un gaz dilué, il n'est cependant pas nécessaire de connaître la fonction de distribution complète pour rendre compte de la plupart des propriétés macroscopiques.

Beaucoup de ces propriétés, que le gaz soit ou non en équilibre thermodynamique, sont en effet convenablement décrites au moyen de la *fonction de distribution à une particule* $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$, fonction de 6 variables coordonnées et impulsions ainsi que du temps. Nous allons chercher à établir une équation d'évolution pour cette fonction de distribution, à partir de l'idée fondamentale selon laquelle, dans un gaz dilué où $r_0 \ll d$, une molécule n'interagit jamais avec plus d'une autre molécule à la fois et se meut librement entre deux collisions successives. Chaque collision a une durée τ_0 beaucoup plus courte que le temps "moyen" (c'est-à-dire en fait le temps typique) séparant deux collisions successives ou *temps de collision* τ . Ainsi, dans un gaz dilué, les molécules, pour l'essentiel du temps, n'interagissent pas avec d'autres molécules. C'est l'une des raisons pour lesquelles les propriétés macroscopiques d'un tel gaz dépendent seulement de la fonction de distribution à une particule.

1.3. Équations cinétiques

D'une manière tout à fait générale, le but d'une théorie cinétique est de trouver l'équation d'évolution – ou *équation cinétique* – pour la fonction de distribution à une particule. Il existe ainsi diverses équations cinétiques, chacune étant relative à un système physique particulier³. La forme spécifique des équations cinétiques est déterminée par la nature du système (gaz, solide, liquide, plasma, ...), la nature des interactions entre les particules (forme du potentiel, intensité et portée des interactions, ...) et la valeur des paramètres fixant l'état macroscopique du système (densité, température).

Dans le cas des gaz classiques dilués, l'équation cinétique pertinente, qu'il est possible d'établir sous certaines hypothèses, est l'*équation de Boltzmann* (L. Boltzmann, 1872).

2. Définitions et notations. Échelles de temps et de longueur

2.1. Échelles de temps

Établir une équation d'évolution pour $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ dans un gaz dilué consiste à obtenir une expression de la dérivée df/dt appropriée à la physique du problème. Dans cette dérivée, dt ne représente pas un intervalle de temps infinitésimal, mais un intervalle de temps fini pendant lequel se produit un changement Δf de la

² Voir le chapitre 7.

³ L'équation de Vlasov, rencontrée brièvement au chapitre 7, est une équation cinétique adaptée à l'évolution d'un plasma hors d'équilibre.

fonction de distribution. Cet intervalle de temps Δt doit être comparé aux diverses échelles de temps caractéristiques d'un gaz dilué.

La plus petite de celles-ci est la durée τ_0 d'une collision, beaucoup plus petite que le temps de collision τ : $\tau_0 \ll \tau$. Ce dernier temps est lui-même très petit devant le temps de relaxation τ_R vers un équilibre local, puisqu'un tel équilibre résulte de nombreuses collisions : $\tau \ll \tau_R$. Il existe enfin une dernière échelle de temps, beaucoup plus longue, qui caractérise l'évolution macroscopique du gaz vers l'équilibre thermodynamique global.

L'équation de Boltzmann décrit l'évolution du gaz sur un intervalle de temps Δt beaucoup plus long que la durée τ_0 d'une collision. En d'autres termes, à l'échelle Δt , les collisions sont considérées comme instantanées. L'équation décrivant l'évolution vers un équilibre local, l'intervalle de temps Δt reste donc petit par rapport au temps de relaxation τ_R . L'équation de Boltzmann décrit donc l'évolution de la fonction de distribution sur un intervalle de temps intermédiaire Δt , tel que

$$\tau_0 \ll \Delta t \ll \tau_R. \quad (2.1)$$

Cela signifie qu'elle permet de calculer $f(t + \Delta t)$ à partir de $f(t)$. Cette étape de l'évolution d'un gaz initialement hors d'équilibre est appelée l'étape *cinétique*, et l'équation de Boltzmann est une équation cinétique.

2.2. Notations

Comme nous pourrions avoir à traiter de systèmes de particules chargées en présence de champs extérieurs électrique et magnétique, il convient d'utiliser une fonction de distribution ayant pour arguments des grandeurs indépendantes de la jauge, c'est-à-dire par exemple la fonction de distribution à une particule⁴ $F(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ ayant pour arguments, outre le temps, la position et la vitesse de la particule.

Toutefois, en pratique, on utilise plutôt la fonction de distribution $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ définie par

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \frac{1}{m^3} F(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t), \quad \mathbf{p} = m\mathbf{v}, \quad (2.2)$$

la notation \mathbf{p} désignant donc dorénavant, non pas l'impulsion de la particule, mais sa quantité de mouvement. La quantité

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{p} \quad (2.3)$$

représente alors le nombre moyen de molécules qui, à l'instant t , ont une position dans un élément de volume $d\mathbf{r}$ centré en \mathbf{r} et une quantité de mouvement dans un élément de volume $d\mathbf{p}$ centré en \mathbf{p} . Dans le cas d'une particule de charge q en présence de champs extérieurs électrique et magnétique \mathbf{E} et \mathbf{B} , la force extérieure agissant sur la particule est la force de Lorentz $q[\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{v} \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)]$.

⁴ Voir l'équation (5.2) du chapitre 7.

2.3. Échelles de longueur

À chacune des échelles de temps caractéristiques définies ci-dessus est associée une échelle de longueur.

Notamment, la fonction de distribution de l'équation de Boltzmann variant peu sur des distances de l'ordre de la portée r_0 des forces intermoléculaires, les dimensions de l'élément de volume spatial $d\mathbf{r}$ seront considérées comme grandes devant r_0 . Les collisions se produisant dans l'élément de volume $d\mathbf{r}$ modifient la quantité de mouvement des molécules concernées, mais laissent celles-ci à l'intérieur de l'élément de volume considéré. À l'échelle de $d\mathbf{r}$, les collisions entre molécules sont donc traitées comme *locales*.

2.4. Définitions

L'intégrale de la fonction de distribution à une particule sur toutes les quantités de mouvement est égale à la *densité locale* $n(\mathbf{r}, t)$ de particules au point \mathbf{r} à l'instant t :

$$n(\mathbf{r}, t) = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{p}. \quad (2.4)$$

L'espace à 6 dimensions engendré par le vecteur (\mathbf{r}, \mathbf{p}) est appelé traditionnellement *espace- μ* ⁵. Un point de cet espace représente un état d'une molécule du gaz. À tout instant, l'état d'un gaz de N molécules est représenté par N points dans l'espace- μ . On a :

$$N = \int n(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{p}. \quad (2.5)$$

On définit aussi la *vitesse moyenne locale* des particules :

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = \langle \mathbf{v} \rangle = \frac{\int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \mathbf{v} d\mathbf{p}}{\int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{p}} = \frac{\int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \mathbf{v} d\mathbf{p}}{n(\mathbf{r}, t)}. \quad (2.6)$$

3. Forme générale de l'équation d'évolution

Pour établir l'équation d'évolution de $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ dans un gaz classique dilué, ou équation de Boltzmann, nous utiliserons un argument physique simple⁶. Le gaz est enfermé dans une boîte de volume V . Un champ extérieur, par exemple électromagnétique ou gravitationnel, peut éventuellement agir sur les molécules. Le mouvement de celles-ci entre les collisions est décrit par la mécanique classique.

⁵ Cette terminologie est due à P. et T. Ehrenfest (1911), qui ont proposé d'appeler *espace- γ* l'espace des phases à $6N$ dimensions pour le système global de N particules et *espace- μ* l'espace des phases à 6 dimensions correspondant à une particule individuelle.

⁶ Il est également possible d'établir l'équation de Boltzmann à partir de la hiérarchie BBGKY, en tronquant celle-ci de manière appropriée.

3.1. Évolution en l'absence de collisions

En l'absence de collisions, la force s'exerçant sur une particule se réduit à la force extérieure \mathbf{F} . La fonction de distribution à une particule obéit à l'équation d'évolution

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f = 0, \quad (3.1)$$

identique à l'équation de Liouville d'un système qui se réduirait à une particule unique⁷. Elle traduit la conservation de la densité $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ dans l'espace- μ .

3.2. Effet des collisions

En présence de collisions, la densité $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ dans l'espace- μ n'est plus conservée. L'équation (3.1) doit donc être modifiée en conséquence. On écrit formellement

$$\boxed{\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll.}}}, \quad (3.2)$$

ce qui définit $(\partial f / \partial t)_{\text{coll.}}$. Nous allons maintenant spécifier la forme de ce terme pour un gaz dilué avec des collisions binaires.

Il est commode d'introduire la notation

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll.}} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll.}}^{(+)} - \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll.}}^{(-)}, \quad (3.3)$$

où $(\partial f / \partial t)_{\text{coll.}}^{(+)}$ est appelé *terme entrant*, et $(\partial f / \partial t)_{\text{coll.}}^{(-)}$ *terme sortant*.

La quantité $(\partial f / \partial t)_{\text{coll.}}^{(-)} d\mathbf{r} d\mathbf{p} dt$ représente le nombre moyen de molécules effectuant une collision entre les instants t et $t + dt$, l'une des deux molécules se trouvant, avant la collision, dans l'élément de volume $d\mathbf{r} d\mathbf{p}$ autour du point (\mathbf{r}, \mathbf{p}) de l'espace- μ ; de même, la quantité $(\partial f / \partial t)_{\text{coll.}}^{(+)} d\mathbf{r} d\mathbf{p} dt$ représente le nombre moyen de molécules effectuant une collision entre les instants t et $t + dt$, l'une des deux molécules se trouvant, après la collision, dans l'élément de volume $d\mathbf{r} d\mathbf{p}$ autour du point (\mathbf{r}, \mathbf{p}) de l'espace- μ .

4. Les collisions binaires

Le terme $(\partial f / \partial t)_{\text{coll.}}$ est difficile à expliciter, mais il contient toute la physique du problème. Nous allons l'évaluer en faisant les hypothèses suivantes :

- seules les collisions binaires sont prises en compte, ce qui est valable si le gaz est suffisamment dilué,
- les molécules sont monoatomiques, ce qui implique l'élasticité des collisions, puisqu'il ne peut pas y avoir d'échange d'énergie avec des degrés de liberté internes,

⁷ Voir l'équation (3.8) du chapitre 7.

- on néglige les effets des parois du récipient,
- les collisions sont considérées comme locales et instantanées (en particulier, on néglige tout effet éventuel de la force extérieure \mathbf{F} sur les collisions),
- enfin, dans une collision entre deux molécules, on néglige toutes les corrélations éventuelles entre les vitesses des deux molécules *avant* la collision.

Cette dernière approximation, fondamentale dans la théorie, est appelée l'*hypothèse du chaos moléculaire*. Cette hypothèse, connue également sous son nom historique allemand de *Stosszahlansatz*, a été formulée par L. Boltzmann en 1872. Elle est justifiée si la densité du gaz est suffisamment faible.

4.1. Description des collisions en mécanique classique

Soient \mathbf{p}_1 et \mathbf{p}_2 les quantités de mouvement des molécules avant la collision et \mathbf{p}'_1 et \mathbf{p}'_2 leurs quantités de mouvement après la collision. La collision étant traitée comme locale et instantanée, la quantité de mouvement se conserve au cours du choc :

$$\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 = \mathbf{p}'_1 + \mathbf{p}'_2. \quad (4.1)$$

La collision étant élastique, l'énergie cinétique se conserve au cours du choc :

$$|\mathbf{p}_1|^2 + |\mathbf{p}_2|^2 = |\mathbf{p}'_1|^2 + |\mathbf{p}'_2|^2. \quad (4.2)$$

En introduisant la quantité de mouvement totale

$$\mathbf{P} = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 \quad (4.3)$$

et la quantité de mouvement relative⁸

$$\mathbf{p} = \frac{1}{2}(\mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1), \quad (4.4)$$

ainsi que des variables \mathbf{P}' et \mathbf{p}' définies de manière similaire, on peut réécrire les équations du choc (4.1) et (4.2) sous la forme équivalente

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}' \quad (4.5)$$

et

$$|\mathbf{p}| = |\mathbf{p}'|. \quad (4.6)$$

Étant élastique, la collision produit une rotation de \mathbf{p} qui l'amène sur \mathbf{p}' sans changer son module. La collision est complètement déterminée par la donnée de \mathbf{P} , \mathbf{p} ainsi que des angles – dits *angles de diffusion* – (θ, ϕ) de \mathbf{p}' par rapport à \mathbf{p} .

⁸ La masse associée à la "particule relative" est la *masse réduite*, qui vaut ici $m/2$, puisque les particules sont identiques.

Fig. 1. Diffusion d'une molécule par un centre de forces fixe O

Le problème est équivalent à celui de la diffusion d'une molécule par un centre de forces fictif fixe, représenté par le point O sur la Fig. 1. La molécule s'approche de O avec une quantité de mouvement \mathbf{p} et un *paramètre d'impact* b . Comme $|\mathbf{p}'| = |\mathbf{p}|$, l'état final est précisé par les deux angles de diffusion θ et ϕ , désignés collectivement par Ω .

La donnée des quantités de mouvement initiales \mathbf{p}_1 et \mathbf{p}_2 ne suffit pas à déterminer complètement la collision, parce que le paramètre d'impact n'est pas précisé. Cette donnée définit seulement une classe de collisions avec différents paramètres d'impact, et donc différents angles de diffusion.

On décrit souvent cette classe de collisions en imaginant un faisceau de particules de quantité de mouvement initiale \mathbf{p} , uniformément réparti dans l'espace, incident sur le centre de forces O . Soit I le flux incident (nombre de molécules traversant par seconde l'unité de surface perpendiculaire au faisceau incident). Par définition de la *section efficace différentielle de collision* $\sigma(\Omega)$, le nombre de molécules défléchies par seconde dans une direction contenue dans l'élément d'angle solide $d\Omega$ est égal à $I\sigma(\Omega) d\Omega$.

Dans cette description classique, on a :

$$I\sigma(\Omega) d\Omega = Ib db d\phi. \quad (4.7)$$

La section efficace différentielle $\sigma(\Omega)$ est une quantité directement mesurable. Elle peut aussi être calculée⁹ si le potentiel intermoléculaire est connu.

⁹ Le calcul de $\sigma(\Omega)$ doit toutefois être effectué en mécanique quantique (et non à partir de la formule classique (4.7)). En effet, bien qu'entre les collisions les molécules puissent être considérées comme des particules classiques – la longueur d'onde thermique λ étant très petite devant la distance moyenne d entre molécules, il n'en est pas ainsi sur des échelles spatiales comparables à la portée du potentiel diffuseur. On n'a pas en effet $\lambda \ll r_0$. À ces échelles spatiales, la notion de trajectoire perd son sens et l'analyse en termes de paramètre d'impact n'est pas correcte.

4.2. Propriétés de la section efficace de collision

Nous ne ferons pas ici de calculs détaillés de sections efficaces. Nous indiquerons seulement quelques propriétés générales de symétrie de $\sigma(\Omega)$, valables quelle que soit la forme particulière du potentiel intermoléculaire. Posons, pour la collision $\{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2\} \rightarrow \{\mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2\}$,

$$\sigma(\Omega) = \sigma(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2 | \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2). \quad (4.8)$$

Les interactions entre molécules étant d'origine électromagnétique, les équations du mouvement et, par suite, la section efficace de collision, possèdent les propriétés suivantes :

- invariance par renversement du temps ($t \rightarrow -t$)

$$\sigma(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2 | \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2) = \sigma(-\mathbf{p}'_1, -\mathbf{p}'_2 | -\mathbf{p}_1, -\mathbf{p}_2), \quad (4.9)$$

- invariance par inversion d'espace ($\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$)

$$\sigma(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2 | \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2) = \sigma(-\mathbf{p}_1, -\mathbf{p}_2 | -\mathbf{p}'_1, -\mathbf{p}'_2). \quad (4.10)$$

Il est intéressant de considérer la *collision inverse* $\{\mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2\} \rightarrow \{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2\}$, obtenue à partir de la collision $\{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2\} \rightarrow \{\mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2\}$ en échangeant les états initiaux et finaux. La section efficace pour la collision inverse est $\sigma(\mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2 | \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$. En faisant jouer successivement l'invariance par renversement du temps et l'invariance par inversion d'espace (formules (4.9) et (4.10)), on obtient la relation

$$\boxed{\sigma(\mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2 | \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = \sigma(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2 | \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2)}. \quad (4.11)$$

Les sections efficaces pour la collision originale et pour la collision inverse sont donc égales. C'est la propriété de *microréversibilité*.

5. L'équation cinétique de Boltzmann

On cherche maintenant une expression explicite du terme intervenant au second membre de l'équation d'évolution de la fonction de distribution $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t)$ en présence de collisions :

$$\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t)}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t) + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t) = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}}^{(+)} - \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}}^{(-)}. \quad (5.1)$$

L'hypothèse du chaos moléculaire permet d'écrire que, dans un élément de volume spatial $d\mathbf{r}$ autour du point \mathbf{r} , le nombre moyen de paires de molécules

ayant des quantités de mouvement dans les éléments $d\mathbf{p}_1$ autour de \mathbf{p}_1 et $d\mathbf{p}_2$ autour de \mathbf{p}_2 est égal à

$$[f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t) d\mathbf{r} d\mathbf{p}_1] \times [f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_2, t) d\mathbf{r} d\mathbf{p}_2]. \quad (5.2)$$

Nous allons chercher les expressions que prennent les termes sortant et entrant $(\partial f/\partial t)_{\text{coll.}}^{(-)}$ et $(\partial f/\partial t)_{\text{coll.}}^{(+)}$ dans le cadre de cette hypothèse.

5.1. Terme sortant

Le taux de décroissance de $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t)$ dû aux collisions, désigné par $(\partial f/\partial t)_{\text{coll.}}^{(-)}$ dans la formule (5.1), peut être obtenu en considérant une molécule située dans l'élément de volume spatial $d\mathbf{r}$ autour de \mathbf{r} et ayant une quantité de mouvement dans l'élément $d\mathbf{p}_1$ autour de \mathbf{p}_1 . Dans cet élément de volume spatial, il y a des molécules de quantité de mouvement \mathbf{p}_2 qui forment un faisceau de molécules incidentes sur la molécule de quantité de mouvement \mathbf{p}_1 . Le flux incident correspondant est

$$I = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_2, t) d\mathbf{p}_2 |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2|. \quad (5.3)$$

Le nombre de collisions du type $\{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2\} \rightarrow \{\mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2\}$ ayant lieu dans l'élément de volume considéré $d\mathbf{r}$ entre les instants t et $t + dt$ est donné par

$$I\sigma(\Omega) d\Omega dt = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_2, t) d\mathbf{p}_2 |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| \sigma(\Omega) d\Omega dt, \quad (5.4)$$

où $\sigma(\Omega)$ désigne $\sigma(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2 | \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2)$. On en déduit l'égalité

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll.}}^{(-)} d\mathbf{r} d\mathbf{p}_1 dt = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t) d\mathbf{r} d\mathbf{p}_1 \int d\mathbf{p}_2 \int d\Omega \sigma(\Omega) dt |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_2, t), \quad (5.5)$$

qui conduit à l'expression suivante de $(\partial f/\partial t)_{\text{coll.}}^{(-)}$:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll.}}^{(-)} = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t) \int d\mathbf{p}_2 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_2, t). \quad (5.6)$$

5.2. Terme entrant

Le taux de croissance de $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t)$ dû aux collisions, désigné par $(\partial f/\partial t)_{\text{coll.}}^{(+)}$ dans la formule (5.1), se calcule de manière analogue. On s'intéresse pour cela aux collisions inverses du type $\{\mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2\} \rightarrow \{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2\}$, où \mathbf{p}_1 est fixé. On considère donc une molécule de quantité de mouvement \mathbf{p}'_1 et un faisceau incident de molécules de quantité de mouvement \mathbf{p}'_2 . Le flux incident correspondant est

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}'_2, t) d\mathbf{p}'_2 |\mathbf{v}'_1 - \mathbf{v}'_2|. \quad (5.7)$$

Le nombre de collisions de ce type ayant lieu dans l'élément de volume considéré entre les instants t et $t + dt$ est

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}'_2, t) d\mathbf{p}'_2 |\mathbf{v}'_1 - \mathbf{v}'_2| \sigma'(\Omega) d\Omega dt, \quad (5.8)$$

où $\sigma'(\Omega)$ désigne $\sigma(\mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2 | \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$. Le taux $(\partial f / \partial t)_{\text{coll.}}^{(+)}$ vérifie donc l'égalité

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll.}}^{(+)} d\mathbf{r} d\mathbf{p}_1 dt = \int d\mathbf{p}'_2 \int d\Omega \sigma'(\Omega) dt |\mathbf{v}'_1 - \mathbf{v}'_2| f(\mathbf{r}, \mathbf{p}'_1, t) d\mathbf{r} d\mathbf{p}'_1 f(\mathbf{r}, \mathbf{p}'_2, t), \quad (5.9)$$

soit

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll.}}^{(+)} d\mathbf{p}_1 = \int d\mathbf{p}'_2 \int d\Omega \sigma'(\Omega) |\mathbf{v}'_1 - \mathbf{v}'_2| f(\mathbf{r}, \mathbf{p}'_1, t) d\mathbf{p}'_1 f(\mathbf{r}, \mathbf{p}'_2, t). \quad (5.10)$$

Les sections efficaces différentielles $\sigma(\Omega)$ et $\sigma'(\Omega)$ se rapportent à des collisions inverses l'une de l'autre : ces sections efficaces sont donc égales. Comme par ailleurs

$$|\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| = |\mathbf{v}'_1 - \mathbf{v}'_2| \quad (5.11)$$

et

$$d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 = d\mathbf{p}'_1 d\mathbf{p}'_2, \quad (5.12)$$

on a :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll.}}^{(+)} = \int d\mathbf{p}_2 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| f(\mathbf{r}, \mathbf{p}'_1, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{p}'_2, t). \quad (5.13)$$

Dans l'expression ci-dessus, \mathbf{p}_1 est fixé, tandis que \mathbf{p}'_1 et \mathbf{p}'_2 sont des fonctions de \mathbf{p}_1 , \mathbf{p}_2 et Ω .

5.3. Intégrale de collision

En rassemblant les résultats (5.6) pour $(\partial f / \partial t)_{\text{coll.}}^{(-)}$ et (5.13) pour $(\partial f / \partial t)_{\text{coll.}}^{(+)}$, on obtient l'expression de l'intégrale de collision :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll.}} = \int d\mathbf{p}_2 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| (f'_1 f'_2 - f_1 f_2). \quad (5.14)$$

Dans la formule ci-dessus, $\sigma(\Omega)$ est la section efficace différentielle pour la collision $\{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2\} \rightarrow \{\mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2\}$, et l'on a utilisé les notations simplifiées

$$\begin{aligned} f_1 &= f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t), \\ f_2 &= f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_2, t), \\ f'_1 &= f(\mathbf{r}, \mathbf{p}'_1, t), \\ f'_2 &= f(\mathbf{r}, \mathbf{p}'_2, t). \end{aligned} \quad (5.15)$$

En reportant la forme trouvée ci-dessus pour l'intégrale de collision dans l'équation d'évolution (5.1), on obtient l'équation de Boltzmann (1872) :

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} + \mathbf{v}_1 \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f_1 + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} f_1 = \int d\mathbf{p}_2 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| (f'_1 f'_2 - f_1 f_2).$$

(5.16)

C'est une équation intégral-différentielle non linéaire pour la fonction de distribution à une particule. Le problème de la théorie cinétique des gaz dilués se ramène à celui de la résolution de cette équation.

L'équation de Boltzmann n'est pas invariante par renversement du temps. Si l'on change t en $-t$ dans l'équation (5.16), il faut changer simultanément le signe des vitesses. Le premier membre change alors de signe, tandis que l'intégrale de collision n'est pas modifiée. On constate donc que $f^{(1)}(\mathbf{r}, -\mathbf{p}, -t)$ ne vérifie pas la même équation que $f^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$. Autrement dit, la dynamique décrite par l'équation de Boltzmann est irréversible.

6. Quelques remarques

L'hypothèse la plus importante dans l'établissement de l'équation de Boltzmann est celle du chaos moléculaire. Elle signifie qu'aucune particule effectuant une collision ne transporte d'information sur les rencontres qu'elle a faites auparavant. La mémoire des corrélations dynamiques dues aux collisions précédentes est perdue avant qu'une nouvelle collision ne commence. Ceci suppose en particulier

$$\tau_0 \ll \tau, \tag{6.1}$$

c'est-à-dire une séparation claire des échelles de temps entre la durée d'une collision τ_0 et l'intervalle de temps moyen τ séparant deux collisions. L'hypothèse du chaos moléculaire introduit donc une distinction entre l'événement "avant une collision" et l'événement "après une collision". C'est cette distinction qui est à la source de l'irréversibilité dans l'équation de Boltzmann.

Il faut souligner la différence fondamentale entre l'équation de Boltzmann pour les gaz classiques dilués et l'équation de Vlasov pour les plasmas. L'équation de Vlasov est applicable à une phase transitoire de l'évolution temporelle du système : elle est réversible. Elle est d'ailleurs dite quelquefois "sans collisions". L'équation de Boltzmann, quant à elle, décrit une évolution statistique dans laquelle les collisions sont prises en compte : elle est irréversible. L'information sur la dynamique à deux particules intervient dans l'équation de Boltzmann dans une quantité de nature statistique, la section efficace de collision.

Bibliographie

- R. BALESCU, *Statistical dynamics. Matter out of equilibrium*, Imperial College Press, Londres, 1997.
- R. BALIAN, *From microphysics to macrophysics*, Vol. 1, Springer-Verlag, Berlin, 1991.
- R. BALIAN, *From microphysics to macrophysics*, Vol. 2, Springer-Verlag, Berlin, 1992.
- R. BALIAN, *De la mécanique statistique hors équilibre aux équations de transport*, Ann. Phys. Fr. **21**, 437 (1996).
- C. CERCIGNANI, *Ludwig Boltzmann, the man who trusted atoms*, Oxford University Press, Oxford, 1998.
- B. DIU, C. GUTHMANN, D. LEDERER et B. ROULET, *Physique statistique*, Hermann, Paris, 1989.
- K. HUANG, *Statistical mechanics*, Second edition, Wiley, New York, 1987.
- H.J. KREUZER, *Nonequilibrium thermodynamics and its statistical foundations*, Clarendon Press, Oxford, 1981.
- R. KUBO, M. TODA and N. HASHITSUME, *Statistical physics II : nonequilibrium statistical mechanics*, Second edition, Springer-Verlag, Berlin, 1991.
- L. LANDAU et E. LIFCHITZ, *Mécanique*, Quatrième édition, Éditions Mir, Moscou, 1982.
- E. LIFCHITZ et L. PITAYEVSKI, *Cinétique physique*, Éditions Mir, Moscou, 1990.
- J.A. MCLENNAN, *Introduction to non-equilibrium statistical mechanics*, Prentice Hall, Englewoods Cliffs, 1989.
- D.A. MCQUARRIE, *Statistical mechanics*, Harper Collins Publishers, New York, 1976.
- F. REIF, *Fundamentals of statistical and thermal physics*, McGraw-Hill, New York, 1965.
- D. ZUBAREV, V. MOROZOV and G. RÖPKE, *Statistical mechanics of nonequilibrium processes, Vol. 1 : Basic concepts, kinetic theory*, Akademie Verlag, Berlin, 1996.

9. État d'équilibre d'un gaz dilué

1. Théorème H

1.1. Fonctionnelle H

Le *théorème H* de Boltzmann concerne l'évolution de l'entropie d'un gaz classique dilué hors d'équilibre, telle qu'on peut la déduire de l'équation de Boltzmann. La fonctionnelle $H(t)$ a été définie par Boltzmann comme

$$H(t) = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \log f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{p}, \quad (1.1)$$

où la fonction de distribution à une particule $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ satisfait à l'équation de Boltzmann. Celle-ci s'écrit, avec les notations introduites au chapitre 8,

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f = \int d\mathbf{p}_1 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| (f' f'_1 - f f_1). \quad (1.2)$$

Rappelons que \mathbf{p} désigne ici la quantité de mouvement : $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$.

On peut associer à $H(t)$ une entropie $S_B(t)$, l'*entropie de Boltzmann*, définie par la formule¹

$$S_B(t) = k \int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) [1 - \log h^3 f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)] d\mathbf{r} d\mathbf{p}, \quad (1.3)$$

où k désigne la constante de Boltzmann. L'entropie de Boltzmann $S_B(t)$ et la fonctionnelle $H(t)$ sont reliées par :

$$S_B(t) = -kH(t) + \text{Cste}. \quad (1.4)$$

¹ L'entropie de Boltzmann est associée à un état du gaz caractérisé par la fonction de distribution $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$. Elle est en général différente de l'entropie d'équilibre thermodynamique S ainsi que de l'entropie dans un état d'équilibre local $S(t)$ (sauf si le gaz se trouve dans l'état d'équilibre thermodynamique ou dans un état d'équilibre local).

Le théorème H de Boltzmann, qui montre que $H(t)$ décroît avec t , met en évidence le caractère irréversible de l'équation de Boltzmann.

1.2. Démonstration du théorème H

La dérivée par rapport au temps de $H(t)$ s'écrit

$$\frac{dH}{dt} = \int \frac{\partial}{\partial t} [f \log f] d\mathbf{r} d\mathbf{p}, \quad (1.5)$$

soit encore

$$\frac{dH}{dt} = \int \frac{\partial f}{\partial t} [1 + \log f] d\mathbf{r} d\mathbf{p}. \quad (1.6)$$

Pour évaluer l'intégrale ci-dessus, on multiplie l'équation de Boltzmann (1.2) par $[1 + \log f]$ et l'on intègre sur \mathbf{r} et sur \mathbf{p} . Il apparaît alors que dH/dt est la somme de trois contributions.

- La première de ces contributions est :

$$- \int [1 + \log f] \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f d\mathbf{r} d\mathbf{p} = - \int \frac{\mathbf{p}}{m} d\mathbf{p} \cdot \int \nabla_{\mathbf{r}} [f \log f] d\mathbf{r}. \quad (1.7)$$

Comme la fonction de distribution $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ s'annule sur les parois du récipient, la contribution (1.7) est nulle.

- La seconde contribution s'écrit, lorsque la force extérieure ne dépend pas de \mathbf{p} ,

$$- \int [1 + \log f] \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f d\mathbf{r} d\mathbf{p} = - \int \mathbf{F} d\mathbf{r} \cdot \int \nabla_{\mathbf{p}} [f \log f] d\mathbf{p}. \quad (1.8)$$

La fonction de distribution $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ s'annule lorsque la quantité de mouvement devient infinie : la contribution (1.8) est donc nulle².

- En l'absence de collisions, la fonctionnelle $H(t)$ resterait donc constante au cours du temps. Il reste donc à analyser la contribution à dH/dt due à l'intégrale de collision :

$$\frac{dH}{dt} = \int [1 + \log f] (f' f'_1 - f f_1) \sigma(\Omega) |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| d\mathbf{r} d\mathbf{p} d\mathbf{p}_1 d\Omega. \quad (1.9)$$

Pour étudier la contribution des collisions à dH/dt , on remarque tout d'abord que l'on ne change rien si l'on permute les quantités de mouvement \mathbf{p} et \mathbf{p}_1 (et donc aussi les vitesses \mathbf{v} et \mathbf{v}_1). L'expression (1.9) s'écrit donc tout aussi bien :

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{2} \int [2 + \log(f f_1)] (f' f'_1 - f f_1) \sigma(\Omega) |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| d\mathbf{r} d\mathbf{p} d\mathbf{p}_1 d\Omega. \quad (1.10)$$

² Ce résultat peut être facilement étendu au cas où existe un champ magnétique extérieur.

Associons à la collision $\{\mathbf{p}, \mathbf{p}_1\} \rightarrow \{\mathbf{p}', \mathbf{p}'_1\}$ la collision inverse $\{\mathbf{p}', \mathbf{p}'_1\} \rightarrow \{\mathbf{p}, \mathbf{p}_1\}$. Les sections efficaces pour une collision et la collision inverse sont les mêmes³. Par ailleurs, on a

$$|\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| = |\mathbf{v}' - \mathbf{v}'_1| \quad (1.11)$$

et

$$d\mathbf{p} d\mathbf{p}_1 = d\mathbf{p}' d\mathbf{p}'_1. \quad (1.12)$$

Il vient ainsi :

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{4} \int \log\left(\frac{ff_1}{f'f'_1}\right) (f'f'_1 - ff_1) \sigma(\Omega) |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| d\mathbf{r} d\mathbf{p} d\mathbf{p}_1 d\Omega. \quad (1.13)$$

La quantité $[\log(ff_1/f'f'_1)](f'f'_1 - ff_1)$ ne peut être que négative ou nulle. De là résulte le *théorème H*, établi par Boltzmann en 1872 :

$$\boxed{\frac{dH(t)}{dt} \leq 0.} \quad (1.14)$$

Compte tenu de la relation (1.4) entre $H(t)$ et l'entropie de Boltzmann $S_B(t)$, ce résultat s'écrit aussi

$$\boxed{\frac{dS_B(t)}{dt} \geq 0.} \quad (1.15)$$

L'entropie de Boltzmann ne peut pas décroître au cours du temps. Elle ne peut que croître ou rester stationnaire.

1.3. Discussion

L'origine physique de la création d'entropie réside donc dans les *collisions* entre les molécules du gaz. Ceci provient de la manière dont celles-ci sont prises en compte dans l'équation de Boltzmann elle-même.

Le rôle des collisions comme source d'entropie a pour origine le chaos moléculaire, qui détruit constamment de l'information. Après un choc, les positions et les vitesses des molécules qui y ont pris part sont évidemment corrélées⁴. Cependant, chacune d'entre elles va ensuite effectuer des collisions avec d'autres molécules. Après quelques chocs, les corrélations entre les deux molécules considérées vont disparaître. Ceci introduit une irréversibilité dans le temps.

³ Voir le chapitre 8.

⁴ En renversant les vitesses, les molécules doivent effectuer une collision.

2. Distributions d'équilibre

La définition de $S_B(t)$ permet de montrer que c'est une quantité bornée. Comme $dS_B(t)/dt \geq 0$, $S_B(t)$ doit tendre vers une limite lorsque $t \rightarrow \infty$. Dans cette limite, on a

$$\frac{dS_B}{dt} = 0. \quad (2.1)$$

L'équation (2.1) admet plusieurs types de solutions, la distribution d'équilibre macroscopique global d'une part et des distributions d'équilibre local d'autre part.

- La *distribution d'équilibre global* est la solution indépendante du temps de l'équation de Boltzmann. Cette distribution, notée f_0 , satisfait

$$\frac{\partial f_0}{\partial t} = 0. \quad (2.2)$$

L'équilibre macroscopique global du gaz est l'équilibre thermodynamique. Le gaz à l'équilibre possède des valeurs bien définies de la densité n de molécules, de leur vitesse moyenne \mathbf{u} et de la température T .

- L'équation (2.1) admet également des solutions, dites *distributions d'équilibre local*, qui ne sont pas solutions de l'équation de Boltzmann. Ces distributions, notées $f^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$, correspondent à des valeurs bien définies de la densité locale de molécules $n(\mathbf{r}, t)$, de la vitesse moyenne locale $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ et de la température locale $T(\mathbf{r}, t)$.

Les échelles de temps nécessaires à l'établissement de ces deux types d'équilibre ne sont bien sûr pas les mêmes. Les collisions commencent par uniformiser localement la densité, la vitesse moyenne et la température, mais des inhomogénéités subsistent à plus grande échelle. En l'absence de contraintes extérieures, celles-ci disparaissent par la suite. C'est le terme de collision seul qui contrôle la relaxation rapide vers un équilibre local ; c'est le jeu simultané du terme de collision et des termes du premier membre de l'équation de Boltzmann qui contrôle la relaxation lente vers l'équilibre global.

3. Équilibre global

3.1. Distribution d'équilibre global

Tout d'abord, nous allons déterminer la distribution d'équilibre global dans le cas où il n'y a pas de force extérieure ($\mathbf{F} = 0$), et où le système est spatialement homogène ; la fonction de distribution ne dépend pas alors de \mathbf{r} et peut être désignée simplement par $f(\mathbf{p}, t)$.

Le théorème H montre que, pour une condition initiale arbitraire, on a

$$\lim_{t \rightarrow \infty} f(\mathbf{p}, t) = f_0(\mathbf{p}), \quad (3.1)$$

où $f_0(\mathbf{p})$ est la distribution d'équilibre global. Comme dans cette limite $dH/dt = 0$, il est clair d'après l'expression (1.13) de dH/dt , dans laquelle l'intégrand a un signe constant, que l'intégrand lui-même doit être nul :

$$f_0(\mathbf{p}) f_0(\mathbf{p}_1) = f_0(\mathbf{p}') f_0(\mathbf{p}'_1). \quad (3.2)$$

Cette condition s'écrit, en prenant les logarithmes des deux membres,

$$\log f_0(\mathbf{p}) + \log f_0(\mathbf{p}_1) = \log f_0(\mathbf{p}') + \log f_0(\mathbf{p}'_1). \quad (3.3)$$

Puisque $\{\mathbf{p}, \mathbf{p}_1\}$ et $\{\mathbf{p}', \mathbf{p}'_1\}$ désignent respectivement les quantités de mouvement initiales et finales associées à une collision, la relation ci-dessus a la forme d'une loi de conservation relative à cette collision.

Autrement dit, les solutions de l'équation (3.3) sont de la forme

$$\log f_0(\mathbf{p}) = \chi(\mathbf{p}), \quad (3.4)$$

où $\chi(\mathbf{p})$ est une quantité associée à une molécule de quantité de mouvement \mathbf{p} , telle que $\chi(\mathbf{p}) + \chi(\mathbf{p}_1) = \chi(\mathbf{p}') + \chi(\mathbf{p}'_1)$. Une quantité telle que $\chi(\mathbf{p})$, conservée au cours de la collision, est appelée un *invariant collisionnel*. L'équation (3.3) étant linéaire, sa solution la plus générale s'écrit

$$\log f_0(\mathbf{p}) = \chi_1(\mathbf{p}) + \chi_2(\mathbf{p}) + \dots, \quad (3.5)$$

où χ_1, χ_2, \dots sont les invariants collisionnels. Ces invariants sont au nombre de cinq : ce sont la masse, les trois composantes de la quantité de mouvement et l'énergie cinétique (puisque les collisions sont supposées élastiques). Donc $\log f_0(\mathbf{p})$ doit être une combinaison linéaire de ces cinq quantités, combinaison que l'on peut écrire comme

$$\log f_0(\mathbf{p}) = -A(\mathbf{p} - \mathbf{p}_0)^2 + \log C. \quad (3.6)$$

La distribution d'équilibre global est donc de la forme

$$f_0(\mathbf{p}) = C e^{-A(\mathbf{p} - \mathbf{p}_0)^2}, \quad (3.7)$$

où les paramètres C et A ainsi que les trois composantes de \mathbf{p}_0 sont des constantes qui doivent être déterminées en fonction des propriétés physiques du système à l'équilibre thermodynamique.

3.2. Paramètres de la distribution d'équilibre

- À l'équilibre, le nombre total de molécules du gaz se calcule comme

$$N = V \int f_0(\mathbf{p}) d\mathbf{p}, \quad (3.8)$$

V étant le volume du récipient contenant le gaz. La densité $n = N/V$ de particules est donc

$$n = C \int e^{-A(\mathbf{p}-\mathbf{p}_0)^2} d\mathbf{p} = C \int e^{-Ap^2} d\mathbf{p} = C \left(\frac{\pi}{A}\right)^{3/2}. \quad (3.9)$$

On en déduit

$$C = n \left(\frac{A}{\pi}\right)^{3/2}. \quad (3.10)$$

- La quantité de mouvement moyenne d'une molécule du gaz est, à l'équilibre,

$$\langle \mathbf{p} \rangle = \frac{\int f_0(\mathbf{p}) \mathbf{p} d\mathbf{p}}{\int f_0(\mathbf{p}) d\mathbf{p}}. \quad (3.11)$$

On a donc

$$\langle \mathbf{p} \rangle = \mathbf{p}_0. \quad (3.12)$$

Pour un gaz n'effectuant pas de mouvement global de translation, ce que nous supposons dorénavant, $\mathbf{p}_0 = 0$.

- Enfin, l'énergie cinétique moyenne $\langle \epsilon \rangle$ d'une molécule est, à l'équilibre,

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{\int f_0(\mathbf{p}) \frac{p^2}{2m} d\mathbf{p}}{\int f_0(\mathbf{p}) d\mathbf{p}}, \quad (3.13)$$

soit, puisque nous avons supposé $\mathbf{p}_0 = 0$,

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{C}{2nm} \int e^{-Ap^2} p^2 d\mathbf{p} = \frac{2\pi C}{nm} \int_0^\infty e^{-Ap^2} p^4 dp = \frac{3}{4Am}. \quad (3.14)$$

La constante A est donc reliée à l'énergie cinétique moyenne par

$$A = \frac{3}{4\langle \epsilon \rangle m}. \quad (3.15)$$

On en déduit la constante de normalisation C :

$$C = n \left(\frac{3}{4\pi\langle \epsilon \rangle m}\right)^{3/2}. \quad (3.16)$$

La distribution d'équilibre $f_0(\mathbf{p})$ (formule (3.7)) est donc donnée par

$$f_0(\mathbf{p}) = n \left(\frac{3}{4\pi\langle \epsilon \rangle m}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3}{4\langle \epsilon \rangle m} p^2\right). \quad (3.17)$$

L'équilibre décrit ici n'est autre que l'équilibre thermodynamique d'un gaz parfait dans l'approximation classique. L'énergie cinétique moyenne d'une molécule est

donc égale à sa valeur d'équipartition, c'est-à-dire à $3kT/2$. On peut donc écrire la distribution d'équilibre (3.17) sous la forme équivalente

$$f_0(\mathbf{p}) = n \left(\frac{1}{2\pi mkT} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{p^2}{2mkT} \right). \quad (3.18)$$

Réécrite en fonction des vitesses, la distribution d'équilibre s'identifie à la *fonction de distribution des vitesses de Maxwell*,

$$F_0(\mathbf{v}) = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{mv^2}{2kT} \right). \quad (3.19)$$

La distribution $f_0(\mathbf{p})$ (formule (3.18)), non seulement annule l'intégrale de collision, mais est de plus solution de l'équation de Boltzmann (1.2) : c'est bien la distribution d'équilibre global, appelée également *distribution de Maxwell-Boltzmann*.

3.3. Équilibre en présence d'une force extérieure

En présence d'une force extérieure dérivant d'un potentiel, $\mathbf{F}(\mathbf{r}) = -\nabla\mathcal{V}(\mathbf{r})$, la distribution d'équilibre global – c'est-à-dire la solution indépendante du temps de l'équation de Boltzmann – dépend de \mathbf{r} . Elle s'écrit

$$f_0(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = V \frac{\exp[-\mathcal{V}(\mathbf{r})/kT]}{\int \exp[-\mathcal{V}(\mathbf{r})/kT] d\mathbf{r}} f_0(\mathbf{p}), \quad (3.20)$$

où $f_0(\mathbf{p})$ est donnée par la formule (3.18) (à condition que le gaz n'effectue pas de mouvement global de translation).

La distribution (3.20) annule effectivement l'intégrand dans l'expression (1.13) de dH/dt : en effet, $\log f_0(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ est un invariant collisionnel puisque $\log f_0(\mathbf{p})$ l'est et que les collisions sont considérées comme locales. Cette distribution annule aussi le premier membre de l'équation de Boltzmann (1.2). C'est donc bien la distribution d'équilibre global.

3.4. Entropie du gaz à l'équilibre thermodynamique

L'entropie du gaz à l'équilibre thermodynamique se calcule en utilisant la formule (1.3) et en prenant pour la fonction de distribution la distribution d'équilibre $f_0(\mathbf{p})$ (formule (3.20)). On obtient ainsi

$$S = Nk \left(\log \frac{V}{N\lambda^3} + \frac{5}{2} \right), \quad (3.21)$$

où λ est la longueur d'onde thermique⁵. Cette expression n'est autre que la *formule de Sackur-Tetrode*, donnant l'entropie d'un gaz parfait classique dans l'approximation de Maxwell-Boltzmann.

⁵ Voir le chapitre 8.

4. Équilibre local

4.1. Distributions d'équilibre local

Le terme de collision de l'équation de Boltzmann s'annule pour toute distribution d'équilibre local de la forme

$$f^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = n(\mathbf{r}, t) \left[\frac{1}{2\pi mkT(\mathbf{r}, t)} \right]^{3/2} \exp \left[-\frac{[\mathbf{p} - m\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)]^2}{2mkT(\mathbf{r}, t)} \right], \quad (4.1)$$

appelée *distribution de Maxwell-Boltzmann locale*. La densité locale de molécules $n(\mathbf{r}, t)$, la vitesse moyenne locale $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ et la température locale $T(\mathbf{r}, t)$ sont des fonctions lentement variables de \mathbf{r} et de t .

La distribution $f^{(0)}$, qui n'est pas la distribution d'équilibre thermodynamique global, n'est pas une solution exacte de l'équation de Boltzmann (1.2). On a en effet

$$\left(\frac{\partial f^{(0)}}{\partial t} \right)_{\text{coll.}} = 0, \quad (4.2)$$

mais

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} \right) f^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \neq 0. \quad (4.3)$$

4.2. Entropie du gaz en équilibre local

On peut associer à toute distribution d'équilibre local $f^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ une entropie d'équilibre local $S(t)$, définie par

$$S(t) = k \int f^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) [1 - \log h^3 f^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)] d\mathbf{r} d\mathbf{p}. \quad (4.4)$$

La distribution $f^{(0)}$ n'étant pas solution de l'équation de Boltzmann, il n'existe pas de théorème H qui stipulerait que l'entropie d'équilibre local associée $S(t)$ doit croître au cours du temps. C'est cependant le cas, puisque la production d'entropie au sein du gaz est nécessairement positive ou nulle, en vertu du second principe de la thermodynamique. On a les inégalités

$$S_B(t) \leq S(t) \leq S. \quad (4.5)$$

5. Paradoxes

Lorsque, il y a plus d'un siècle, Boltzmann a établi le théorème H , des objections, présentées sous la forme de *paradoxes*, se sont élevées contre celui-ci.

Ces paradoxes, le *paradoxe de l'irréversibilité* – ou *paradoxe de Loschmidt*, et le *paradoxe de la récurrence* – ou *paradoxe de Zermelo*, sont tous les deux fondés

sur une formulation insuffisamment précise du théorème H , selon laquelle dH/dt serait négatif ou nul à tout instant⁶.

5.1. Paradoxe de la réversibilité

Il est lié au renversement du temps. Les arguments développés tout d'abord par W. Thomson en 1874, puis présentés par J. Loschmidt en 1876 comme une objection à l'équation de Boltzmann, sont les suivants. Les équations microscopiques du mouvement sont invariantes lorsque l'on change le signe du temps : $t \rightarrow -t$. Pour la mécanique, aucune direction du temps n'est donc privilégiée. Le théorème H indique que l'équation de Boltzmann, quant à elle, privilégie une direction du temps. Or, étant donné à un certain instant un mouvement avec certaines vitesses moléculaires, il existe au même instant un autre mouvement possible avec les vitesses opposées (et les mêmes positions moléculaires), l'évolution vers le passé de ce second mouvement étant identique à l'évolution du premier vers le futur. Donc, si la fonction $H(t)$ décroît au cours du premier mouvement, elle doit nécessairement croître au cours du second, ce qui contredirait le théorème H .

Boltzmann a répondu à cette objection en mettant en lumière le rôle des conditions initiales ainsi que la nature statistique de son équation et de la fonction $H(t)$. Pour certaines conditions initiales⁷, $H(t)$ peut en effet croître au cours du temps. Mais Boltzmann explique qu'il y a infiniment plus d'états initiaux à partir desquels la fonction $H(t)$ décroît, tout simplement parce que la grande majorité des états possibles sont des états d'équilibre. La fonction $H(t)$ est en réalité une quantité de nature statistique. Pour un système initialement hors d'équilibre, $H(t)$ décroît en moyenne au cours du temps vers sa valeur d'équilibre, mais des fluctuations sont toujours susceptibles de se produire.

Il est possible aujourd'hui de calculer numériquement l'évolution de $H(t)$ dans un gaz par des méthodes de dynamique moléculaire. On observe qu'en effet, pour un gaz initialement hors d'équilibre, cette fonction décroît en moyenne, mais qu'il existe des fluctuations.

5.2. Paradoxe de la récurrence

Ce second paradoxe est basé sur un théorème de mécanique classique établi par H. Poincaré en 1890, le *théorème de récurrence*. Selon ce théorème, tout système mécanique d'énergie totale fixée contenu dans un volume fini retourne, après un certain temps, arbitrairement près de son état initial, et ceci pour presque tous les

⁶ L'énoncé correct du théorème H est en fait le suivant : si, à un instant donné t , l'état du gaz satisfait à l'hypothèse du chaos moléculaire, alors, à l'instant $t + \epsilon$ ($\epsilon \rightarrow 0^+$), on a $dH/dt \leq 0$, la condition nécessaire et suffisante pour que dH/dt soit nul étant que $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ soit une distribution de Maxwell-Boltzmann (d'équilibre local ou d'équilibre global).

⁷ De telles conditions initiales, extrêmement peu probables, peuvent par exemple être obtenues en renversant toutes les vitesses de molécules dans un état d'équilibre atteint par une évolution du gaz à partir d'un état hors d'équilibre.

états initiaux. Le temps nécessaire à ce retour est appelé *temps de récurrence*, et le cycle correspondant, *cycle de Poincaré*.

Le mathématicien E. Zermelo a développé en 1896 une argumentation selon laquelle le théorème de récurrence rendrait tout modèle mécanique tel que la théorie cinétique incompatible avec le second principe de la thermodynamique – ce qui devrait donc conduire à rejeter la théorie cinétique. Autrement dit, il pensait voir une contradiction entre le théorème H de Boltzmann et le théorème de récurrence de Poincaré. Cette contradiction peut être formulée de la manière suivante : comment la fonction $H(t)$ pourrait-elle évoluer vers une valeur d'équilibre et s'y maintenir (théorème H), alors que, d'après la mécanique classique, le système doit retourner vers son état initial (théorème de récurrence)?

Boltzmann a répondu que le théorème de récurrence ne contredit pas le théorème H , mais est au contraire compatible avec lui. Pour les systèmes physiques macroscopiques concernés par le théorème H , les temps de récurrence sont en effet démesurément grands. Une estimation grossière montre que la durée d'un cycle de Poincaré d'un système de N molécules est de l'ordre de e^N . Pour un système macroscopique, pour lequel $N \approx 10^{23}$, la durée d'un cycle de Poincaré est de l'ordre de $10^{10^{23}}$ secondes, temps qui ne possède évidemment aucune signification physique.

Ainsi, le concept même d'irréversibilité est lié à la longueur du temps de récurrence. Pour un système initialement dans un état caractérisé par un très grand temps de récurrence, le processus d'évolution apparaît de fait comme irréversible.

Bibliographie

- R. BALESCU, *Statistical dynamics. Matter out of equilibrium*, Imperial College Press, Londres, 1997.
- R. BALIAN, *From microphysics to macrophysics*, Vol. 2, Springer-Verlag, Berlin, 1992.
- R. BALIAN, *De la mécanique statistique hors d'équilibre aux équations de transport*, Ann. Phys. Fr. **21**, 437 (1996).
- J. BRICMONT, *Science of chaos or chaos in science?*, Physica Mag. **17**, 159 (1995).
- S.G. BRUSH, *The kind of motion we call heat – a history of the kinetic theory of gases in the 19th century*, Vol. 1 : *Physics and the atomists*, North-Holland, Amsterdam, 1976.
- S.G. BRUSH, *The kind of motion we call heat – a history of the kinetic theory of gases in the 19th century*, Vol. 2 : *Statistical physics and irreversible processes*, North-Holland, Amsterdam, 1976.
- C. CERCIGNANI, *Ludwig Boltzmann, the man who trusted atoms*, Oxford University Press, Oxford, 1998.
- B. DIU, C. GUTHMANN, D. LEDERER et B. ROULET, *Physique statistique*, Hermann, Paris, 1989.
- K. HUANG, *Statistical mechanics*, Second edition, Wiley, New York, 1987.
- H.J. KREUZER, *Nonequilibrium thermodynamics and its statistical foundations*, Clarendon Press, Oxford, 1981.
- J. LEBOWITZ, *Microscopic origin of irreversible macroscopic behaviour*, Physica A **263**, 516 (1998).
- J.A. MCLENNAN, *Introduction to non-equilibrium statistical mechanics*, Prentice Hall, Englewoods Cliffs, 1989.
- D.A. MCQUARRIE, *Statistical mechanics*, Harper Collins Publishers, New York, 1976.
- F. REIF, *Fundamentals of statistical and thermal physics*, McGraw-Hill, New York, 1965.
- D. ZUBAREV, V. MOROZOV and G. RÖPKE, *Statistical mechanics of nonequilibrium processes*, Vol. 1 : *Basic concepts, kinetic theory*, Akademie Verlag, Berlin, 1996.

10. Coefficients de transport

1. Approximation du temps de relaxation. Réponse linéaire

L'équation de Boltzmann pour la fonction de distribution à une particule dans un gaz dilué s'écrit

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll.}}, \quad (1.1)$$

où $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$ désigne la quantité de mouvement d'une molécule de vitesse \mathbf{v} .

Pour des molécules effectuant des collisions binaires, le terme de collision est de la forme

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll.}} = \int d\mathbf{p}_1 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| (f' f'_1 - f f_1) \quad (1.2)$$

(avec les notations introduites au chapitre 8). L'équation de Boltzmann (1.1) est une équation intégral-différentielle non linéaire pour $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$. Les principales difficultés techniques de la résolution de cette équation proviennent de la forme compliquée (1.2) de l'intégrale de collision ; c'est pourquoi l'on est généralement amené à faire diverses hypothèses simplificatrices sur le terme $(\partial f / \partial t)_{\text{coll.}}$. La plus simple d'entre elles est l'*approximation du temps de relaxation*.

1.1. Approximation du temps de relaxation

Cette approximation repose sur l'idée physique selon laquelle l'effet principal du terme $(\partial f / \partial t)_{\text{coll.}}$ est de faire relaxer la fonction de distribution vers une fonction de distribution d'équilibre local $f^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$.

De manière générale, les distributions d'équilibre local sont de la forme

$$f^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = n(\mathbf{r}, t) \left[\frac{1}{2\pi m k T(\mathbf{r}, t)} \right]^{3/2} \exp \left[- \frac{[\mathbf{p} - m\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)]^2}{2m k T(\mathbf{r}, t)} \right]. \quad (1.3)$$

Elles sont caractérisées par la densité $n(\mathbf{r}, t)$, la vitesse moyenne $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ et la température $T(\mathbf{r}, t)$, fonctions lentement variables de l'espace et du temps. Dans chaque situation physique, il convient tout d'abord de déterminer les paramètres

de la distribution d'équilibre local appropriée. Ceci doit être fait en écrivant les équations de bilan de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie.

Dans l'approximation du temps de relaxation, on suppose que la distribution f relaxe de manière exponentielle vers une distribution d'équilibre local $f^{(0)}$, avec un temps de relaxation unique de l'ordre du temps de collision¹. Ce temps dépendant généralement de la vitesse \mathbf{v} est noté pour cette raison $\tau(\mathbf{v})$. L'équation de Boltzmann (1.1) prend alors la forme beaucoup plus simple d'une équation aux dérivées partielles linéaire :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau(\mathbf{v})}. \quad (1.4)$$

La distribution d'équilibre local $f^{(0)}$, si elle annule l'intégrale de collision sous sa forme exacte (1.2) comme sous sa forme approchée $-(f - f^{(0)})/\tau(\mathbf{v})$, n'est cependant pas solution de l'équation de Boltzmann.

1.2. Linéarisation par rapport aux perturbations appliquées

Si l'amplitude des forces extérieures ou des gradients appliqués n'est pas trop grande, la fonction de distribution reste proche à tout instant d'une fonction de distribution d'équilibre local $f^{(0)}$. Les écarts à l'équilibre local restant petits, on écrit f sous la forme

$$f = f^{(0)} + f^{(1)}, \quad f^{(1)} \ll f^{(0)}. \quad (1.5)$$

Le terme de collision au membre de droite de l'équation (1.4) s'écrit $-f^{(1)}/\tau(\mathbf{v})$. Quant au membre de gauche de cette équation, on le calcule de manière approchée en tenant compte de l'hypothèse $f^{(1)} \ll f^{(0)}$, et en ne gardant que les termes d'ordre le plus bas par rapport à la perturbation qui fait s'écarter le système de l'équilibre local (linéarisation).

Il est ainsi possible de calculer les coefficients de transport du gaz en régime linéaire. Nous allons illustrer cette méthode de calcul sur deux exemples, la conductivité électrique d'un gaz de particules classiques chargées et le coefficient de viscosité d'un gaz classique.

2. Conductivité électrique

On considère un gaz de particules de masse m et de charge q en présence d'un champ électrique E_x , appliqué dans la direction x , spatialement uniforme et constant dans le temps. Les particules considérées sont classiques.

¹ L'équilibre local résultant de nombreuses collisions, le temps de relaxation τ_R est naturellement supérieur au temps de collision τ . Pour fixer les idées, il est toutefois usuel de prendre l'estimation $\tau_R \sim \tau$.

Il peut s'agir par exemple d'ions dans un gaz, diffusés par les collisions sur les molécules neutres du gaz. Il peut s'agir également d'un gaz d'électrons dans un semi-conducteur non dégénéré. Dans ce dernier cas, il existe plusieurs mécanismes de collisions faisant intervenir les électrons, à savoir, essentiellement, les collisions sur les impuretés et sur les défauts cristallins d'une part, et les interactions avec les vibrations de réseau (collisions électron-phonon) d'autre part. L'intégrale de collision de l'équation de Boltzmann doit être convenablement réécrite pour décrire ces différents mécanismes. En pratique, on utilise également dans ce contexte la méthode de résolution approchée exposée ici (approximation du temps de relaxation et linéarisation de l'équation par rapport aux perturbations extérieures), si bien que le calcul décrit ci-dessous peut s'appliquer à ce problème².

2.1. Modèle de Drude

Lorsque le temps de relaxation ne dépend pas de la vitesse des particules, il n'est pas en fait nécessaire de recourir à l'équation de Boltzmann pour calculer la conductivité électrique. Il suffit en effet d'écrire pour la vitesse moyenne des particules chargées l'équation d'évolution

$$m \frac{d\langle \mathbf{v} \rangle}{dt} + m \frac{\langle \mathbf{v} \rangle}{\tau} = q\mathbf{E}, \quad (2.1)$$

et d'en déduire la vitesse moyenne en régime stationnaire,

$$\langle \mathbf{v} \rangle = \frac{q\tau}{m} \mathbf{E}. \quad (2.2)$$

C'est le *modèle de Drude*, premier modèle du transport dans les solides, établi en 1900. La mobilité de dérive μ_D des particules est

$$\mu_D = \frac{q\tau}{m}, \quad (2.3)$$

et la conductivité $\sigma = nq\mu_D$ est donnée par la formule

$$\boxed{\sigma = \frac{nq^2\tau}{m}}, \quad (2.4)$$

appelée *formule de Drude-Lorentz*.

2.2. Équation de Boltzmann dans l'approximation du temps de relaxation

L'équation de Boltzmann permet de traiter des situations plus compliquées, dans lesquelles la dépendance du temps de relaxation par rapport à la vitesse

² Le transport électronique dans les solides sera traité plus en détail dans les chapitres 12 à 14.

des particules est effectivement prise en compte³. Toutefois, nous continuerons ici, pour simplifier l'exposé, à faire l'hypothèse que le temps de relaxation $\tau(\mathbf{v})$ est constant, indépendant de la vitesse des particules.

Le champ électrique appliqué crée une situation hors d'équilibre. La densité de courant $\mathbf{J} = nq\langle\mathbf{v}\rangle$ se calcule à l'aide de la fonction de distribution f :

$$\mathbf{J} = q \int f \mathbf{v} d\mathbf{p}. \quad (2.5)$$

Pour obtenir f , nous allons résoudre l'équation de Boltzmann écrite dans l'approximation du temps de relaxation sous la forme (1.4). Le champ électrique appliqué étant homogène et constant, cette équation se réduit, en régime stationnaire et uniforme, à

$$qE_x \frac{\partial f}{\partial p_x} = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau}. \quad (2.6)$$

2.3. Paramètres de la distribution d'équilibre local

Il est nécessaire de préciser les paramètres de la distribution d'équilibre local $f^{(0)}$. Celle-ci est de la forme (1.3), où la densité, la vitesse moyenne et la température locales dépendent *a priori* de la position et du temps. Toutefois, comme nous avons supposé le champ électrique uniforme et constant, il est cohérent d'admettre que la densité, la vitesse moyenne et la température locales sont, elles aussi, uniformes et constantes. La distribution d'équilibre local $f^{(0)}$ se réduit alors à une fonction de \mathbf{p} :

$$f^{(0)}(\mathbf{p}) = n \left(\frac{1}{2\pi mkT_e} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{(\mathbf{p} - m\mathbf{u})^2}{2mkT_e} \right]. \quad (2.7)$$

Dans l'expression (2.7), \mathbf{u} désigne la vitesse moyenne des particules et T_e leur température, qui peut être différente de la température du thermostat si l'on tient compte des phénomènes de *chauffage* : pour un champ suffisamment fort, la température des ions dans un gaz peut en effet devenir différente de celle des atomes neutres du gaz⁴.

Lorsque l'on peut négliger les phénomènes de chauffage, on suppose à la fois que $T_e = T$ et que $\mathbf{u} = 0$. La distribution d'équilibre local (2.7) est alors identique à la distribution d'équilibre thermodynamique de Maxwell-Boltzmann⁵,

$$f_0(\mathbf{p}) = n \left(\frac{1}{2\pi mkT} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{\mathbf{p}^2}{2mkT} \right). \quad (2.8)$$

³ Voir les chapitres 12 à 14.

⁴ De même, dans un semiconducteur, la température des électrons peut différer de celle du réseau cristallin. On est alors en présence d'*électrons chauds*. Quelques éléments sont donnés à ce sujet dans l'Appendice 10.

⁵ Finalement, tout se passe comme si, dès le début, on avait écrit le second membre de l'équation de Boltzmann sous la forme $-[f - f_0(\mathbf{p})]/\tau$, $f_0(\mathbf{p})$ étant la distribution d'équilibre global. Néanmoins, il n'est pas possible d'écrire ceci *a priori* : le contenu physique de l'approximation du temps de relaxation est celui d'une relaxation, due au terme de collision, vers un équilibre local.

2.4. Linéarisation et résolution de l'équation de Boltzmann

Supposons E_x petit. On s'attend alors à ce que la fonction de distribution f diffère peu de $f^{(0)}$, et on l'écrit sous la forme (1.5). On obtient, à l'ordre le plus bas par rapport à la perturbation créée par le champ électrique,

$$f^{(1)} = -q\tau E_x \frac{\partial f^{(0)}}{\partial p_x}, \quad (2.9)$$

c'est-à-dire

$$f^{(1)} = -q\tau E_x \frac{\partial f_0(\mathbf{p})}{\partial p_x}. \quad (2.10)$$

On peut maintenant calculer la densité de courant \mathbf{J} :

$$\mathbf{J} = q \int f_0(\mathbf{p}) \mathbf{v} d\mathbf{p} - q^2\tau E_x \int \frac{\partial f_0}{\partial p_x} \mathbf{v} d\mathbf{p}. \quad (2.11)$$

Le premier terme de l'expression ci-dessus est nul par symétrie, ce qui correspond naturellement au fait qu'il n'y a pas de courant à l'équilibre. Quant au second terme, il se calcule facilement si l'on remarque que

$$\frac{\partial f_0}{\partial p_x} = -\frac{p_x}{mkT} f_0. \quad (2.12)$$

On obtient ainsi :

$$\begin{aligned} J_x &= \frac{q^2\tau}{m^2kT} E_x \int f_0 p_x^2 d\mathbf{p}, \\ J_y &= \frac{q^2\tau}{m^2kT} E_x \int f_0 p_x p_y d\mathbf{p}, \\ J_z &= \frac{q^2\tau}{m^2kT} E_x \int f_0 p_x p_z d\mathbf{p}. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Clairement, J_y et J_z sont nuls par symétrie. Par ailleurs, comme

$$\int f_0 p_x^2 d\mathbf{p} = n \langle p_x^2 \rangle = nmkT \quad (2.14)$$

(valeur d'équipartition), on a

$$J_x = \frac{nq^2\tau}{m} E_x. \quad (2.15)$$

L'équation ci-dessus n'est autre que la loi d'Ohm. Le calcul fournit une expression microscopique de la conductivité électrique. Cette expression est identique à la formule de Drude-Lorentz (2.4). Le calcul peut être généralisé à une loi $\tau(\mathbf{v})$ quelconque⁶.

⁶ Voir la note 2.

3. Coefficient de viscosité

On considère un gaz de densité et de température uniformes dans l'espace et constantes dans le temps, avec une vitesse moyenne donnée par

$$\begin{aligned} u_x &= A + By \\ u_y &= u_z = 0, \end{aligned} \tag{3.1}$$

où A et B sont des constantes. On peut se représenter le gaz comme constitué de différentes couches glissant les unes sur les autres, comme le montre la Fig. 1.

Fig. 1. Écoulement horizontal d'un gaz avec une vitesse moyenne augmentant linéairement avec la hauteur

On considère la force de frottement Φ par unité de surface subie par le gaz situé au-dessus d'un plan donné (représenté par la ligne en pointillés sur la Fig. 1). Le *coefficient de viscosité* η est défini expérimentalement par la *loi de Newton* :

$$\boxed{\Phi = -\eta \frac{\partial u_x}{\partial y}.} \tag{3.2}$$

Le gaz situé au-dessus du plan subit une force de frottement tangentielle, parce qu'il perd de la composante x de quantité de mouvement au profit du gaz situé au-dessous du plan. Donc la force Φ est égale à la composante x de quantité de mouvement transportée par seconde et par unité de surface dans la direction y . La quantité transportée est $m(v_x - u_x)$, tandis que le flux assurant le transport est $n(v_y - u_y)$. On a donc :

$$\Phi = mn \langle (v_x - u_x)(v_y - u_y) \rangle. \tag{3.3}$$

La force Φ s'identifie avec l'élément non diagonal P_{xy} du *tenseur des pressions*.

Il est commode ici de travailler à l'aide de la fonction de distribution $F(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$. La force de frottement Φ se calcule à l'aide de cette fonction de distribution comme

$$\Phi = m \int F(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) (v_x - u_x)(v_y - u_y) d\mathbf{v}. \quad (3.4)$$

Pour obtenir la fonction de distribution $F(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$, on résout l'équation de Boltzmann écrite dans l'approximation du temps de relaxation, ce dernier étant supposé pour simplifier indépendant de \mathbf{v} . La vitesse moyenne locale \mathbf{u} ne dépendant pas du temps, il existe un régime d'écoulement stationnaire. Comme il n'y a pas de force extérieure appliquée, l'équation de Boltzmann s'écrit simplement, en régime stationnaire,

$$v_y \frac{\partial F}{\partial y} = -\frac{F - F^{(0)}}{\tau}, \quad (3.5)$$

où $F^{(0)}$ est une distribution d'équilibre local à déterminer.

Supposons $\partial u_x / \partial y$ relativement faible. On s'attend alors à ce que F diffère peu de $F^{(0)}$. Posant $F = F^{(0)} + F^{(1)}$ ($F^{(1)} \ll F^{(0)}$), on écrit, à l'ordre le plus bas,

$$F^{(1)} = -\tau v_y \frac{\partial F^{(0)}}{\partial y}. \quad (3.6)$$

Comme la densité et la température du gaz sont uniformes dans l'espace et constantes dans le temps, la distribution d'équilibre local est de la forme

$$F^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{m[\mathbf{v} - \mathbf{u}(\mathbf{r})]^2}{2kT} \right], \quad (3.7)$$

où $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ est la vitesse moyenne locale des particules (vitesse d'écoulement du gaz). Posons pour simplifier $\mathbf{U}(\mathbf{r}) = \mathbf{v} - \mathbf{u}(\mathbf{r})$ ($U_x = v_x - u_x$, $U_y = v_y$, $U_z = v_z$) : $\mathbf{U}(\mathbf{r})$ est la vitesse des particules dans un repère lié au fluide en mouvement. L'expression (3.7) se réécrit :

$$F^{(0)}(\mathbf{U}) = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{mU^2}{2kT} \right]. \quad (3.8)$$

Cette fonction de distribution dépend de y par l'intermédiaire de U_x . Par suite

$$\frac{\partial F^{(0)}}{\partial y} = \frac{\partial U_x}{\partial y} \frac{\partial F^{(0)}}{\partial U_x} = -\frac{\partial u_x}{\partial y} \frac{\partial F^{(0)}}{\partial U_x} = \frac{mU_x}{kT} \frac{\partial u_x}{\partial y} F^{(0)}. \quad (3.9)$$

On en déduit :

$$F^{(1)} = -\frac{m\tau}{kT} U_x U_y \frac{\partial u_x}{\partial y} F^{(0)}. \quad (3.10)$$

On peut maintenant calculer la force de frottement Φ . On a :

$$\Phi = m \int (F^{(0)} + F^{(1)}) U_x U_y d\mathbf{U}, \quad (3.11)$$

soit

$$\Phi = m \int F^{(0)} U_x U_y d\mathbf{U} - \frac{m^2 \tau}{kT} \frac{\partial u_x}{\partial y} \int F^{(0)} U_x^2 U_y^2 d\mathbf{U}. \quad (3.12)$$

Le premier terme de l'équation ci-dessus est nul par symétrie. Pour calculer le second, on décompose l'intégrale triple sur $d\mathbf{U}$ en produit de trois intégrales simples :

$$\int \exp\left[-\frac{mU^2}{2kT}\right] U_x^2 U_y^2 d\mathbf{U} = \left[\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{mU^2}{2kT}\right] U^2 dU \right]^2 \left[\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{mU^2}{2kT}\right] dU \right]. \quad (3.13)$$

On effectue le changement de variable $U = x\sqrt{2kT/m}$ et on utilise la formule

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} x^{2\alpha-1} dx = \Gamma(\alpha), \quad (3.14)$$

où Γ désigne la fonction eulérienne de seconde espèce (fonction gamma d'Euler)⁷. Tous calculs faits, il vient

$$\Phi = -nkT\tau \frac{\partial u_x}{\partial y}, \quad (3.15)$$

soit, pour le coefficient de viscosité,

$$\boxed{\eta = nkT\tau.} \quad (3.16)$$

Comme le temps de relaxation τ , du même ordre de grandeur que le temps de collision, varie comme celui-ci en raison inverse de la densité n du gaz⁸, le coefficient de viscosité calculé à l'aide de l'équation de Boltzmann ne dépend pas, pour une température donnée, de la densité du gaz. Ce résultat a été obtenu expérimentalement par J.C. Maxwell en 1860.

Le calcul effectué ici n'est bien sûr valable que si l'équation de Boltzmann elle-même est applicable, ce qui suppose le gaz dilué, mais pas *raréfié*. Autrement dit, le libre parcours moyen doit rester petit devant les dimensions caractéristiques du récipient contenant le gaz, sinon les collisions sur les parois prédomineraient sur les collisions intermoléculaires. La notion même de viscosité perdrait alors toute signification.

⁷ $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$, $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$.

⁸ Voir le chapitre 11.

Appendice 10

Électrons chauds

Revenons au cas du transport dans un semiconducteur non dégénéré. Lorsque le champ appliqué est suffisamment fort pour qu'il soit nécessaire de prendre en compte les phénomènes de chauffage, il faut garder pour la fonction de distribution d'équilibre local la forme (2.7) avec ses deux paramètres \mathbf{u} et T_e . Cette distribution est appelée quelquefois *maxwellienne déplacée*. Le problème à résoudre est alors celui de la détermination de \mathbf{u} et de T_e .

Pour cela, on doit écrire les équations de conservation de l'impulsion et de l'énergie en régime permanent. On obtient ainsi deux équations qui, lorsque $\frac{1}{2} mu^2 \ll kT_e$, sont de la forme

$$nE_x = u \mathcal{F}_p(T_e) \quad (\text{A.10.1})$$

et

$$nquE_x = \mathcal{F}_e(T_e). \quad (\text{A.10.2})$$

Dans ces équations, les expressions analytiques exactes des fonctions \mathcal{F}_p et \mathcal{F}_e sont compliquées et dépendent des détails des mécanismes de collision. Étudier ces fonctions – et déterminer \mathbf{u} et T_e – est l'objet de la théorie des *électrons chauds* dans les semiconducteurs, théorie qui sort du cadre de ce cours.

Il faut cependant souligner qu'on peut montrer que \mathcal{F}_e tend vers zéro lorsque $T_e \rightarrow T$. C'est pourquoi, lorsque l'on néglige les phénomènes de chauffage, c'est-à-dire lorsque $T_e = T$, on a également $\mathbf{u} = 0$. Ceci justifie *a posteriori* l'hypothèse faite ci-dessus selon laquelle la fonction de distribution d'équilibre local est alors identique à la distribution d'équilibre thermodynamique $f_0(\mathbf{p})$.

Bibliographie

- R. BALESCU, *Statistical dynamics. Matter out of equilibrium*, Imperial College Press, Londres, 1997.
- R. BALIAN, *From microphysics to macrophysics*, Vol. 2, Springer-Verlag, Berlin, 1992.
- K. HUANG, *Statistical mechanics*, Second edition, Wiley, New York, 1987.
- H.J. KREUZER, *Nonequilibrium thermodynamics and its statistical foundations*, Clarendon Press, Oxford, 1981.
- L. LANDAU et E. LIFCHITZ, *Mécanique des fluides*, Seconde édition, Éditions Mir, Moscou, 1989.
- J.A. MCLENNAN, *Introduction to nonequilibrium statistical mechanics*, Prentice Hall, Englewoods Cliffs, 1989.
- D.A. MCQUARRIE, *Statistical mechanics*, Harper Collins Publishers, New York, 1976.
- F. REIF, *Fundamentals of statistical and thermal physics*, McGraw-Hill, New York, 1965.
- H. SMITH and H.H. JENSEN, *Transport phenomena*, Oxford Science Publications, Oxford, 1989.
- D. ZUBAREV, V. MOROZOV and G. RÖPKE, *Statistical mechanics of nonequilibrium processes, Vol.1 : Basic concepts, kinetic theory*, Akademie Verlag, Berlin, 1996.

11. De l'équation de Boltzmann aux équations hydrodynamiques

1. Régime hydrodynamique

L'équation de Boltzmann décrit l'évolution de la fonction de distribution à une particule dans un gaz dilué sur des intervalles de temps Δt très supérieurs à la durée τ_0 d'une collision et très inférieurs au temps de relaxation τ_R vers un équilibre local. L'étape cinétique, dans laquelle on a $\Delta t \ll \tau_R$, est suivie d'une autre étape, dite *hydrodynamique*, mettant en jeu des intervalles de temps $\Delta t \gg \tau_R$. L'état du gaz est alors décrit au moyen des *variables hydrodynamiques* que sont la densité locale $n(\mathbf{r}, t)$, la température locale $T(\mathbf{r}, t)$ et la vitesse moyenne locale $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$. Les équations hydrodynamiques qui gouvernent l'évolution de ces variables peuvent se déduire de l'équation de Boltzmann. Pour préciser le domaine de validité des équations hydrodynamiques, il convient tout d'abord de donner des estimations de τ_R ainsi que de l'échelle spatiale qui lui est associée.

1.1. Libre parcours moyen et temps de collision

Le temps de relaxation τ_R étant au moins de l'ordre du temps de collision τ , il est usuel de prendre l'estimation $\tau_R \sim \tau$. Une expression approchée de τ est

$$\tau \sim \frac{l}{v}, \quad (1.1)$$

où v est une vitesse moléculaire typique, que l'on prend souvent de l'ordre de la vitesse moyenne, et l le libre parcours moyen, c'est-à-dire la distance typique parcourue par une molécule entre deux collisions. On peut prendre comme expression approchée de l la formule

$$l \sim \frac{1}{n\sigma_{\text{tot}}}, \quad (1.2)$$

où n est la densité du gaz et $\sigma_{\text{tot.}} = \int \sigma(\Omega) d\Omega$ la section efficace totale de collision¹.

¹ Pour obtenir une estimation numérique de l et de τ dans un gaz à température ambiante et à la pression atmosphérique, on calcule la densité du gaz à partir de l'équation d'état ; on obtient ainsi $n \sim 2.5 \times 10^{19}$ molécules.cm⁻³. La section efficace de diffusion est de l'ordre de πa^2 , où a est un rayon moléculaire typique, de l'ordre de 2×10^{-8} cm. On a donc $\sigma_{\text{tot.}} \sim 12 \times 10^{-16}$ cm², d'où l'on déduit $l \sim 4 \times 10^{-5}$ cm. Si le gaz est par exemple de l'azote, la vitesse moléculaire typique à température ambiante est de l'ordre de 5×10^4 cm.s⁻¹. Le temps typique entre collisions est donc $\tau \sim 8 \times 10^{-10}$ s.

1.2. Régime hydrodynamique

Si les collisions sont suffisamment efficaces, l'évolution d'un gaz initialement hors d'équilibre comprend une première étape de relaxation vers un équilibre local². Cette étape cinétique est suivie d'une étape hydrodynamique mettant en jeu des temps caractéristiques grands devant τ et des distances caractéristiques grandes devant l . Si l'on désigne par ω et \mathbf{q} une fréquence angulaire et un vecteur d'onde typiques des modifications imposées au milieu (par exemple par la force extérieure \mathbf{F}), le régime hydrodynamique est donc celui des excitations de basse fréquence angulaire et de grande longueur d'onde :

$$\omega\tau \ll 1, \quad ql \ll 1. \quad (1.3)$$

Il est possible de démontrer à partir de l'équation de Boltzmann les lois phénoménologiques de l'hydrodynamique, leur donnant ainsi une justification microscopique dans le contexte des gaz dilués.

Nous précisons tout d'abord les conséquences de l'équation de Boltzmann pour les quantités conservées au cours d'une collision (invariants collisionnels). On aboutit ainsi à des équations de bilan locales. Celles-ci restent cependant vides de contenu physique tant que la fonction de distribution solution de l'équation de Boltzmann n'est pas précisée. Pour obtenir cette solution, nous utiliserons deux types d'approximations, qui permettront successivement d'établir les équations de l'hydrodynamique d'un fluide *parfait* (c'est-à-dire d'un fluide dans lequel les processus dissipatifs sont négligés), puis celles d'un fluide visqueux. Ces approximations constituent les deux premiers ordres d'un développement systématique, proposé par S. Chapman en 1916 et D. Enskog en 1917, des solutions dites *normales* (fonctions de la densité, de la vitesse moyenne et de la température locales) de l'équation de Boltzmann.

2. Équations de bilan locales

Pour étudier les phénomènes hors d'équilibre, on doit tout d'abord résoudre l'équation de Boltzmann, avec des conditions initiales données, afin d'obtenir à chaque instant la fonction de distribution à une particule $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$.

Soit $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ un invariant collisionnel, c'est-à-dire une quantité associée à une molécule de quantité de mouvement $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$, telle que dans toute collision $\{\mathbf{p}, \mathbf{p}_1\} \rightarrow \{\mathbf{p}', \mathbf{p}'_1\}$ ayant lieu au point \mathbf{r} à l'instant t on ait

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) + \chi(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t) = \chi(\mathbf{r}, \mathbf{p}', t) + \chi(\mathbf{r}, \mathbf{p}'_1, t). \quad (2.1)$$

² Dans le cas où le libre parcours moyen est très supérieur aux dimensions du récipient, le gaz n'atteint pas un état d'équilibre local. Le régime de transport dans un tel gaz raréfié est dit *régime balistique* ou *régime de Knudsen*. Les collisions sur les parois jouent alors un rôle essentiel, contrairement à ce que nous avons supposé en établissant l'équation de Boltzmann. Un tel régime prévaut par exemple pour le transport électronique dans les dispositifs microélectroniques de très petites dimensions.

La masse m , les trois composantes de la quantité de mouvement $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$, et l'énergie cinétique dans le repère lié au fluide³, $\epsilon = \frac{1}{2}m[\mathbf{v} - \mathbf{u}(\mathbf{r}, t)]^2$, sont cinq invariants collisionnels indépendants⁴. Pour chacune de ces cinq quantités, il est possible de déduire rigoureusement de l'équation de Boltzmann des équations de bilan locales.

2.1. Théorème général de bilan

- Nous allons tout d'abord démontrer la propriété suivante,

$$\boxed{\int \chi(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll.}} d\mathbf{p} = 0,} \quad (2.2)$$

où $(\partial f / \partial t)_{\text{coll.}}$ est le second membre de l'équation de Boltzmann et $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ un invariant collisionnel. En revenant à la définition de $(\partial f / \partial t)_{\text{coll.}}$ (avec les notations introduites au chapitre 8), on a :

$$\int \chi(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll.}} d\mathbf{p} = \int d\mathbf{p} \int d\mathbf{p}_1 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| \chi(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) (f' f'_1 - f f_1). \quad (2.3)$$

Pour calculer cette expression, on raisonne comme pour la démonstration du théorème H . On remarque tout d'abord qu'on ne change rien à l'intégrale étudiée si l'on permute les quantités de mouvement \mathbf{p} et \mathbf{p}_1 . L'expression (2.3) s'écrit donc tout aussi bien :

$$\int \chi(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll.}} d\mathbf{p} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{p} \int d\mathbf{p}_1 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| (\chi + \chi_1) (f' f'_1 - f f_1). \quad (2.4)$$

Associés à la collision $\{\mathbf{p}, \mathbf{p}_1\} \rightarrow \{\mathbf{p}', \mathbf{p}'_1\}$ la collision inverse $\{\mathbf{p}', \mathbf{p}'_1\} \rightarrow \{\mathbf{p}, \mathbf{p}_1\}$. Les sections efficaces sont les mêmes et, par ailleurs,

$$|\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| = |\mathbf{v}' - \mathbf{v}'_1|$$

et

$$d\mathbf{p} d\mathbf{p}_1 = d\mathbf{p}' d\mathbf{p}'_1.$$

Il vient ainsi :

$$\int \chi(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll.}} d\mathbf{p} = \frac{1}{4} \int d\mathbf{p} \int d\mathbf{p}_1 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| (\chi + \chi_1 - \chi' - \chi'_1) (f' f'_1 - f f_1). \quad (2.5)$$

³ Le choix de l'énergie cinétique dans le repère lié au fluide est motivé par le fait que la valeur moyenne de cette quantité est liée à la densité locale d'énergie interne.

⁴ Rappelons que les collisions sont supposées élastiques.

Comme χ est un invariant collisionnel et vérifie l'équation (2.1), le second membre de l'équation (2.5) est nul, d'où la propriété annoncée (formule (2.2)).

• Le théorème général de bilan associé à l'équation de Boltzmann s'obtient en multipliant les deux membres de celle-ci par un invariant collisionnel χ et en intégrant sur les quantités de mouvement. D'après la propriété (2.2), le terme de collision ne contribue pas, et l'on a simplement, \mathbf{F} désignant la force extérieure appliquée, supposée ici indépendante de \mathbf{v} ,

$$\int \chi(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \left(\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f \right) d\mathbf{p} = 0. \quad (2.6)$$

On peut réécrire l'équation (2.6) sous la forme équivalente :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \int \chi f d\mathbf{p} - \int f \frac{\partial \chi}{\partial t} d\mathbf{p} + \nabla_{\mathbf{r}} \cdot \int \chi \mathbf{v} f d\mathbf{p} - \int \mathbf{v} f \cdot \nabla_{\mathbf{r}} \chi d\mathbf{p} \\ + \int \nabla_{\mathbf{p}} \cdot (\chi \mathbf{F} f) d\mathbf{p} - \int f \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} \chi d\mathbf{p} = 0. \end{aligned} \quad (2.7)$$

La fonction de distribution f s'annulant lorsque $|\mathbf{p}| \rightarrow \infty$, le cinquième terme de l'équation ci-dessus est nul. L'équation (2.6) prend finalement la forme du théorème général de bilan

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle n\chi \rangle - n \left\langle \frac{\partial \chi}{\partial t} \right\rangle + \nabla_{\mathbf{r}} \cdot \langle n\chi \mathbf{v} \rangle - n \langle \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} \chi \rangle - n \langle \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} \chi \rangle = 0, \quad (2.8)$$

où la densité locale $n(\mathbf{r}, t)$ est écrite ici simplement n , pour abrégé⁵. Cette quantité est indépendante de la vitesse, et peut par conséquent figurer indifféremment à l'intérieur ou à l'extérieur des valeurs moyennes.

À partir du théorème général (2.8), on peut établir trois équations de bilan locales, pour la masse, la quantité de mouvement et l'énergie interne. Dans la suite de ce chapitre (sauf lorsque le contexte pourrait prêter à confusion), $\nabla_{\mathbf{r}}$ sera désigné simplement par ∇ .

2.2. Équation de bilan locale de la masse

Choisissant $\chi = m$, on déduit immédiatement du théorème (2.8) l'équation

$$\frac{\partial}{\partial t} (mn) + \nabla \cdot \langle mn\mathbf{v} \rangle = 0. \quad (2.9)$$

En introduisant la densité locale de masse $\rho(\mathbf{r}, t) = mn(\mathbf{r}, t)$, on met l'équation (2.9) sous la forme de l'équation de bilan locale de la masse,

$$\boxed{\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0.} \quad (2.10)$$

⁵ Il ne faut toutefois pas confondre avec les notations utilisées généralement, où n désigne la densité à l'équilibre thermodynamique global.

La masse est une quantité conservée. L'équation de bilan locale de la masse est une équation de continuité : il n'y a pas de terme de source. Le flux de masse est $\mathbf{J} = \rho \mathbf{u}$. C'est un flux *convectif*⁶.

L'équation (2.10) peut se réécrire sous la forme équivalente

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla\right) \rho + \rho \nabla \cdot \mathbf{u} = 0, \quad (2.11)$$

qui fait intervenir la dérivée particulaire ou hydrodynamique $d/dt = \partial/\partial t + \mathbf{u} \cdot \nabla$.

2.3. Équation de bilan locale de la quantité de mouvement

Choisissant ensuite $\chi = mv_i$, on obtient, à partir du théorème (2.8),

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \rho v_i \rangle + \nabla \cdot \langle \rho v_i \mathbf{v} \rangle - \frac{1}{m} \rho F_i = 0. \quad (2.12)$$

Remarquant que

$$\langle v_i v_j \rangle = \langle (v_i - u_i)(v_j - u_j) \rangle + u_i u_j, \quad (2.13)$$

on peut réécrire l'ensemble des trois équations (2.12) pour $i = x, y, z$ sous la forme de l'équation de bilan locale de la quantité de mouvement :

$$\boxed{\frac{\partial(\rho \mathbf{u})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \mathbf{u} + \underline{P}) = \frac{\rho}{m} \mathbf{F}.} \quad (2.14)$$

Dans l'équation (2.14), $\rho \mathbf{u} \mathbf{u}$ désigne le tenseur de composantes $\rho u_i u_j$ et \underline{P} désigne le tenseur des pressions, de composantes

$$P_{ij} = \rho \langle (v_i - u_i)(v_j - u_j) \rangle. \quad (2.15)$$

En l'absence de forces extérieures, la quantité de mouvement est une quantité conservée. Le flux de quantité de mouvement est le tenseur $\rho \mathbf{u} \mathbf{u} + \underline{P}$. En présence d'une force extérieure \mathbf{F} , la quantité de mouvement n'est pas une quantité conservée : il existe une source de quantité de mouvement, égale à $(\rho/m)\mathbf{F}$.

En tenant compte de l'équation de continuité (2.10), on peut réécrire l'équation (2.14) sous la forme équivalente

$$\boxed{\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla\right) \mathbf{u} = \frac{1}{m} \mathbf{F} - \frac{1}{\rho} \nabla \cdot \underline{P}.} \quad (2.16)$$

⁶ Puisque nous considérons ici un système à un seul constituant, il n'y a pas de contribution diffusive au flux de masse.

2.4. Équation de bilan locale de l'énergie interne

Enfin, pour $\chi = \frac{1}{2}m[\mathbf{v} - \mathbf{u}(\mathbf{r}, t)]^2$, on vérifie facilement que $\langle \partial\chi/\partial t \rangle = 0$, et, de même, que $\langle \nabla_{\mathbf{p}}\chi \rangle = 0$. On obtient donc, à partir du théorème (2.8), l'équation

$$\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \langle \rho[\mathbf{v} - \mathbf{u}]^2 \rangle + \frac{1}{2} \nabla \cdot \langle \rho \mathbf{v}[\mathbf{v} - \mathbf{u}]^2 \rangle - \frac{1}{2} \rho \langle \mathbf{v} \cdot \nabla[\mathbf{v} - \mathbf{u}]^2 \rangle = 0. \quad (2.17)$$

On définit la densité locale d'énergie interne par unité de masse, $e_{\text{int.}}(\mathbf{r}, t)$, par

$$e_{\text{int.}}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} \langle [\mathbf{v} - \mathbf{u}(\mathbf{r}, t)]^2 \rangle \quad (2.18)$$

et le flux de chaleur, \mathbf{J}_Q , par

$$\mathbf{J}_Q = \frac{1}{2} \rho(\mathbf{r}, t) \langle (\mathbf{v} - \mathbf{u}(\mathbf{r}, t))[\mathbf{v} - \mathbf{u}(\mathbf{r}, t)]^2 \rangle. \quad (2.19)$$

On a les relations

$$\frac{1}{2} \rho \langle \mathbf{v}[\mathbf{v} - \mathbf{u}]^2 \rangle = \frac{1}{2} \rho \langle (\mathbf{v} - \mathbf{u})[\mathbf{v} - \mathbf{u}]^2 \rangle + \frac{1}{2} \rho \mathbf{u} \langle [\mathbf{v} - \mathbf{u}]^2 \rangle = \mathbf{J}_Q + \rho e_{\text{int.}} \mathbf{u} \quad (2.20)$$

et

$$\rho \langle v_i(v_j - u_j) \rangle = \rho \langle (v_i - u_i)(v_j - u_j) \rangle = P_{ij}. \quad (2.21)$$

En utilisant ces deux relations, on met l'équation (2.17) sous la forme de l'équation de bilan locale de l'énergie interne :

$$\boxed{\frac{\partial(\rho e_{\text{int.}})}{\partial t} + \nabla \cdot [\mathbf{J}_Q + \rho e_{\text{int.}} \mathbf{u}] = -\underline{P} : \nabla \mathbf{u}.} \quad (2.22)$$

Le flux d'énergie interne est la somme du flux de chaleur \mathbf{J}_Q (flux conductif) et du flux convectif $\rho e_{\text{int.}} \mathbf{u}$. L'énergie interne n'est pas une grandeur conservée : il existe une source d'énergie interne, égale à $-\underline{P} : \nabla \mathbf{u}$.

En tenant compte de l'équation de continuité (2.10), on peut réécrire l'équation (2.22) sous la forme équivalente

$$\boxed{\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla\right) e_{\text{int.}} + \frac{1}{\rho} \nabla \cdot \mathbf{J}_Q = -\frac{1}{\rho} \underline{P} : \nabla \mathbf{u}.} \quad (2.23)$$

Les équations de bilan locales de la masse (équation (2.10)), de la quantité de mouvement (équations (2.14) ou (2.16)) et de l'énergie interne (équations (2.22) ou (2.23)) sont des équations exactes.

Les équations de bilan locales de la quantité de mouvement et de l'énergie interne font intervenir le tenseur des pressions \underline{P} et le flux de chaleur \mathbf{J}_Q . Dans le contexte présent, ces quantités doivent être obtenues à partir de la solution de l'équation de Boltzmann. Les équations de bilan locales correspondantes ne sont donc pas utilisables en pratique tant que cette solution n'est pas connue. Lorsque ce sera effectivement le cas, il deviendra possible d'écrire des expressions pour \underline{P} et \mathbf{J}_Q . Les équations de bilan locales deviendront alors les équations de l'hydrodynamique qui, elles, possèdent un contenu physique.

3. Approximation d'ordre zéro

3.1. Fonction de distribution

Le gaz hors d'équilibre est supposé non loin d'un état d'équilibre local. Dans l'approximation d'ordre zéro, on assimile la distribution à une distribution de Maxwell-Boltzmann d'équilibre local, caractérisée par une densité locale $n(\mathbf{r}, t)$, une vitesse moyenne locale $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ et une température locale $T(\mathbf{r}, t)$ variant lentement dans l'espace et dans le temps :

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \sim f^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t). \quad (3.1)$$

Rappelons ici l'expression de $f^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$:

$$f^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = n(\mathbf{r}, t) \left[\frac{1}{2\pi mkT(\mathbf{r}, t)} \right]^{3/2} \exp \left[-\frac{(\mathbf{p} - m\mathbf{u}(\mathbf{r}, t))^2}{2mkT(\mathbf{r}, t)} \right]. \quad (3.2)$$

3.2. Tenseur des pressions et flux de chaleur

On peut calculer à cet ordre d'approximation le tenseur des pressions, noté alors $\underline{P}^{(0)}$, et le flux de chaleur, noté $\mathbf{J}_Q^{(0)}$. Posons, pour simplifier l'écriture,

$$C = n \left(\frac{1}{2\pi mkT} \right)^{3/2}, \quad A = \frac{m}{2kT}. \quad (3.3)$$

• Le tenseur des pressions, défini par la formule (2.15), s'écrit, lorsque la moyenne est calculée à l'aide de la fonction de distribution d'ordre zéro,

$$P_{ij}^{(0)} = \frac{\rho}{n} C \int (v_i - u_i)(v_j - u_j) e^{-A|\mathbf{v}-\mathbf{u}|^2} d\mathbf{p}, \quad (3.4)$$

soit, en introduisant la vitesse $\mathbf{U} = \mathbf{v} - \mathbf{u}$ dans un repère lié au fluide en mouvement,

$$P_{ij}^{(0)} = m^4 C \int U_i U_j e^{-AU^2} d\mathbf{U}. \quad (3.5)$$

Il apparaît ainsi que les éléments non diagonaux du tenseur des pressions sont nuls ; quant aux éléments diagonaux, ils sont tous égaux à la pression hydrostatique locale $P(\mathbf{r}, t) = n(\mathbf{r}, t)kT(\mathbf{r}, t)$:

$$P_{ij}^{(0)}(\mathbf{r}, t) = \delta_{ij} P = n(\mathbf{r}, t)kT(\mathbf{r}, t) \delta_{ij}. \quad (3.6)$$

• Le flux de chaleur, défini par l'équation (2.19), est donné, à l'ordre zéro, par

$$\mathbf{J}_Q^{(0)} = \frac{1}{2} m^4 C \int \mathbf{U} U^2 e^{-AU^2} d\mathbf{U} = 0. \quad (3.7)$$

Dans l'approximation d'ordre zéro, le tenseur des pressions se réduit au terme de pression hydrostatique : il n'y a pas de transfert de quantité de mouvement par viscosité. Le flux de chaleur, quant à lui, est nul. Autrement dit, les phénomènes dissipatifs ne sont pas pris en compte à cet ordre d'approximation. Le gaz considéré se comporte comme un fluide parfait.

3.3. Hydrodynamique du fluide parfait

Les équations de l'hydrodynamique d'un fluide parfait s'obtiennent en insérant les expressions (3.6) et (3.7) de $\underline{P}^{(0)}$ et $\mathbf{J}_Q^{(0)}$ dans les équations de bilan locales de la quantité de mouvement (équation (2.16)) et de l'énergie interne (équation (2.23)). On doit également tenir compte de l'équation d'état des gaz parfaits qui, à cet ordre d'approximation, s'écrit simplement

$$\frac{P}{\rho} = \frac{2}{3} e_{\text{int}}. \quad (3.8)$$

• L'équation de bilan locale de la quantité de mouvement prend dans ce cas le nom d'équation d'Euler :

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \right) \mathbf{u} = \frac{1}{m} \mathbf{F} - \frac{1}{\rho} \nabla P. \quad (3.9)$$

• L'équation de bilan locale de l'énergie interne s'écrit sous la forme

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \right) e_{\text{int}} + \frac{2}{3} e_{\text{int}} \nabla \cdot \mathbf{u} = 0. \quad (3.10)$$

On peut l'écrire également sous la forme d'une équation pour la température locale :

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \right) T + \frac{2}{3} T \nabla \cdot \mathbf{u} = 0. \quad (3.11)$$

L'ensemble de l'équation de continuité (2.10) et des équations de bilan locales de la quantité de mouvement (équation (3.9)) et de l'énergie interne (équation (3.10)) constitue les équations de l'hydrodynamique d'un gaz sans viscosité ni conductivité thermique (fluide parfait). Les phénomènes dissipatifs n'étant pas pris en compte, les solutions correspondent à des écoulements persistant indéfiniment.

Bien que démontrées ici à partir de l'équation de Boltzmann – donc pour un gaz dilué – ces équations sont de validité plus générale. On peut aussi les établir à l'aide d'arguments heuristiques, également valables dans un gaz plus dense ou dans un liquide. On peut déduire de ces équations un certain nombre de propriétés des fluides (équation d'une transformation adiabatique, équation de propagation d'une onde sonore et calcul de la vitesse du son, équation de Bernoulli).

4. Approximation d'ordre un

4.1. Fonction de distribution

Pour trouver une approximation d'ordre un de la fonction de distribution et obtenir ainsi des flux dissipatifs, le plus simple est d'écrire l'équation de Boltzmann dans l'approximation du temps de relaxation⁷ :

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}}\right)(f^{(0)} + f^{(1)}) = -\frac{f^{(1)}}{\tau}. \quad (4.1)$$

Si l'on suppose $f^{(1)} \ll f^{(0)}$, on peut négliger $f^{(1)}$ dans le membre de gauche et écrire simplement

$$f^{(1)} \sim -\tau \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}}\right) f^{(0)}. \quad (4.2)$$

L'expression de $f^{(1)}$ une fois obtenue, il est possible d'en déduire le tenseur des pressions et le flux de chaleur.

Nous présentons ici une discussion qualitative de l'approximation d'ordre un, en supposant pour simplifier le temps de relaxation τ constant. Nous utilisons pour $f^{(0)}$ les notations suivantes :

$$f^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \frac{\rho}{m} \left(\frac{1}{2\pi m\theta}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{m}{2\theta} U^2\right], \quad \mathbf{U} = \mathbf{v} - \mathbf{u}, \quad \theta = kT. \quad (4.3)$$

Comme $f^{(0)}$ ne dépend de \mathbf{r} et de t que *via* les fonctions ρ , θ et \mathbf{U} , il est nécessaire de calculer les dérivées partielles de $f^{(0)}$ par rapport à ces grandeurs :

$$\begin{aligned} \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \rho} &= \frac{f^{(0)}}{\rho}, \\ \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \theta} &= \frac{1}{\theta} \left(\frac{m}{2\theta} U^2 - \frac{3}{2}\right) f^{(0)}, \\ \frac{\partial f^{(0)}}{\partial u_i} &= \frac{m}{\theta} U_i f^{(0)}. \end{aligned} \quad (4.4)$$

On a aussi :

$$\frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_i} = -\frac{m}{\theta} U_i f^{(0)}. \quad (4.5)$$

On en déduit après quelques calculs⁸

$$f^{(1)} = -\tau f^{(0)} \left[\frac{1}{\rho} D(\rho) + \frac{1}{\theta} \left(\frac{m}{2\theta} U^2 - \frac{3}{2}\right) D(\theta) + \frac{m}{\theta} U_j D(u_j) - \frac{1}{\theta} \mathbf{F} \cdot \mathbf{U} \right], \quad (4.6)$$

⁷ Une résolution par approximations successives de l'équation de Boltzmann a été proposée par S. Chapman et D. Enskog. Dans cette méthode, on ne fait pas l'approximation du temps de relaxation ; on construit au moyen d'un développement systématique les solutions normales de l'équation de Boltzmann. Le principe de la méthode est présenté succinctement dans l'Appendice 11.

⁸ On utilise la convention usuelle de sommation sur les indices répétés.

où l'opérateur différentiel D est défini par

$$D(X) = \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \right) X. \quad (4.7)$$

En utilisant pour évaluer $D(\rho)$, $D(u_j)$ et $D(\theta)$ les équations de l'hydrodynamique dans l'approximation d'ordre zéro, c'est-à-dire l'équation (2.10) de bilan locale de la masse, l'équation d'Euler (3.9) et l'équation (3.11) pour la température locale, on obtient

$$\begin{aligned} D(\rho) &= -\rho \nabla \cdot \mathbf{u} + \mathbf{U} \cdot \nabla \rho, \\ D(u_j) &= -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial x_j} + \frac{1}{m} F_j + \mathbf{U} \cdot \nabla u_j, \\ D(\theta) &= -\frac{2}{3} \theta \nabla \cdot \mathbf{u} + \mathbf{U} \cdot \nabla \theta. \end{aligned} \quad (4.8)$$

Ces expressions une fois reportées dans la formule (4.6) pour $f^{(1)}$, il vient, après quelques calculs,

$$f^{(1)} = -\tau f^{(0)} \left[\frac{1}{\theta} (\mathbf{U} \cdot \nabla \theta) \left(\frac{m}{2\theta} U^2 - \frac{5}{2} \right) + \frac{m}{\theta} U_i U_j \frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \frac{1}{3} \frac{m}{\theta} U^2 (\nabla \cdot \mathbf{u}) \right], \quad (4.9)$$

soit encore, en introduisant le tenseur symétrique des contraintes $\underline{\Lambda}$, de composantes

$$\Lambda_{ij} = \frac{m}{2} \left(\frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right), \quad (4.10)$$

$$f^{(1)} = -\tau f^{(0)} \left[\frac{1}{\theta} (\mathbf{U} \cdot \nabla \theta) \left(\frac{m}{2\theta} U^2 - \frac{5}{2} \right) + \frac{1}{\theta} \Lambda_{ij} (U_i U_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} U^2) \right]. \quad (4.11)$$

Notons que la force appliquée a disparu du résultat.

4.2. Tenseur des pressions et flux de chaleur

On peut calculer à cet ordre d'approximation le tenseur des pressions, \underline{P} , et le flux de chaleur, \mathbf{J}_Q .

- Le tenseur des pressions a pour composantes

$$P_{ij} = m \int (v_i - u_i)(v_j - u_j) (f^{(0)} + f^{(1)}) d\mathbf{p} = nkT \delta_{ij} + P_{ij}^{(1)}. \quad (4.12)$$

Seul le second terme de l'expression (4.11) de $f^{(1)}$ contribue à $P_{ij}^{(1)}$. On a :

$$P_{ij}^{(1)} = -\frac{\tau m^4}{\theta} \Lambda_{kl} \int U_i U_j (U_k U_l - \frac{1}{3} \delta_{kl} U^2) f^{(0)} d\mathbf{U}. \quad (4.13)$$

Le tenseur de composantes $P_{ij}^{(1)}$ est un tenseur symétrique de trace nulle ($\sum_{i=1}^3 P_{ii}^{(1)} = 0$), qui dépend linéairement du tenseur symétrique $\underline{\Lambda}$. Il doit donc être de la forme

$$P_{ij}^{(1)} = -\frac{2\eta}{m} \left(\Lambda_{ij} - \frac{m}{3} \delta_{ij} \nabla \cdot \mathbf{u} \right), \quad (4.14)$$

où $m \nabla \cdot \mathbf{u}$ est la trace du tenseur $\underline{\Lambda}$, et η une constante qu'on peut identifier avec le coefficient de viscosité. Le calcul de η a été effectué sous les mêmes hypothèses au chapitre 10 :

$$\boxed{\eta = nkT\tau.} \quad (4.15)$$

On en déduit

$$P_{ij} = \delta_{ij} P - \frac{2\eta}{m} \left(\Lambda_{ij} - \frac{m}{3} \delta_{ij} \nabla \cdot \mathbf{u} \right), \quad (4.16)$$

soit

$$P_{ij} = \delta_{ij} P - \eta \left(\frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \frac{\partial u_l}{\partial x_l} \right). \quad (4.17)$$

• Le flux de chaleur \mathbf{J}_Q , quant à lui, ne fait intervenir que le premier terme de l'expression (4.11) de $f^{(1)}$. On a :

$$\mathbf{J}_Q = -\frac{\tau m^4}{2} \int \mathbf{U} U^2 \left(\frac{m}{2\theta} U^2 - \frac{5}{2} \right) \frac{1}{\theta} U_i \frac{\partial \theta}{\partial x_i} f^{(0)} d\mathbf{U}. \quad (4.18)$$

\mathbf{J}_Q est proportionnel au gradient thermique : c'est la loi de Fourier de la conduction de la chaleur. Définissant la conductivité thermique κ du gaz par

$$\mathbf{J}_Q = -\kappa \nabla T, \quad (4.19)$$

on la calcule facilement à partir de l'expression (4.18) de \mathbf{J}_Q . Il vient :

$$\boxed{\kappa = \frac{5}{2} \frac{nk^2 T \tau}{m}.} \quad (4.20)$$

4.3. Équations de l'hydrodynamique au premier ordre

Pour obtenir les équations de l'hydrodynamique à l'approximation du premier ordre il faut maintenant insérer les expressions (4.17) et (4.19) de \underline{P} et de \mathbf{J}_Q dans les équations de bilan locales de la quantité de mouvement (équation (2.16)) et de l'énergie interne (équation (2.23)).

L'équation de bilan locale de la quantité de mouvement au premier ordre prend le nom d'équation de Navier-Stokes :

$$\boxed{\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \right) \mathbf{u} = \frac{1}{m} \mathbf{F} - \frac{1}{\rho} \nabla P + \frac{\eta}{\rho} \nabla^2 \mathbf{u} + \frac{\eta}{3\rho} \nabla (\nabla \cdot \mathbf{u}).} \quad (4.21)$$

L'équation de bilan locale de l'énergie interne s'écrit :

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla\right)T + \frac{2}{3}T(\nabla \cdot \mathbf{u}) = \frac{1}{\rho c_v} \nabla \cdot (\kappa \nabla T) + \frac{1}{2} \frac{\eta}{\rho c_v} \left(\frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \frac{\partial u_l}{\partial x_l}\right)^2$$
(4.22)

C'est l'équation de la chaleur, dans laquelle $c_v = 3k/2m$ désigne la chaleur spécifique par unité de masse du fluide. Si $\mathbf{u} = 0$, l'équation de la chaleur (4.22) se réduit à l'équation de diffusion thermique :

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla \cdot (\kappa \nabla T) = 0.$$
(4.23)

Bien que démontrée ici seulement pour un gaz dilué, l'équation de diffusion thermique (4.23) est aussi vérifiée expérimentalement dans les liquides (lorsque $\mathbf{u} = 0$) et dans les solides. L'équation de Navier-Stokes elle-même peut aussi être établie de manière phénoménologique dans les gaz et dans les liquides, en utilisant la définition expérimentale de la viscosité.

On a donc ainsi tenu compte, dans l'approximation du premier ordre, des phénomènes dissipatifs présents dans le gaz, et calculé les coefficients de transport correspondants, viscosité et conductivité thermique. Nous reviendrons sur les équations de l'hydrodynamique lors de l'étude de la diffusion de la lumière par un liquide⁹.

⁹ Voir le chapitre 24.

Appendice 11

Principe du développement de Chapman-Enskog

Le but de la méthode proposée par S. Chapman en 1916 et D. Enskog en 1917 est de résoudre l'équation de Boltzmann par approximations successives. On ne fait pas l'approximation du temps de relaxation ; on construit au moyen d'un développement systématique les solutions de l'équation de Boltzmann dans lesquelles la fonction de distribution $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ ne dépend de \mathbf{r} et de t que *via* la densité, la vitesse moyenne et la température locales. Ces solutions sont appelées solutions normales.

L'approximation d'ordre le plus bas de la fonction de distribution est une distribution d'équilibre local $f^{(0)}$. À l'ordre suivant, on cherche la solution de l'équation de Boltzmann sous la forme

$$f = f^{(0)} + f^{(1)}, \quad f^{(1)} \ll f^{(0)}, \quad (\text{A.11.1})$$

en imposant à $f^{(1)}$ les contraintes

$$\int f^{(1)} d\mathbf{p} = 0, \quad \int f^{(1)} \mathbf{p} d\mathbf{p} = 0, \quad \int f^{(1)} \epsilon d\mathbf{p} = 0 \quad (\text{A.11.2})$$

(ϵ est l'énergie cinétique dans le repère lié au fluide). Ces contraintes signifient que f et $f^{(0)}$ sont équivalentes en ce qui concerne le calcul de la densité, de la vitesse moyenne et de la température locales. Elles permettent de définir sans ambiguïté la distribution d'équilibre local $f^{(0)}$ associée à f .

L'équation de Boltzmann est de la forme

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f = J(f|f), \quad (\text{A.11.3})$$

où on a posé, pour toutes fonctions $f(\mathbf{p})$ et $g(\mathbf{p})$,

$$J(f|g) = \int d\mathbf{p}_1 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| [f(\mathbf{p}')g(\mathbf{p}'_1) - f(\mathbf{p})g(\mathbf{p}_1)]. \quad (\text{A.11.4})$$

L'approximation d'ordre zéro de la fonction de distribution f est une distribution $f^{(0)}$ d'équilibre local. À cet ordre, les flux dissipatifs sont nuls. L'hydrodynamique est celle d'un fluide parfait.

L'approximation d'ordre un de la fonction de distribution s'obtient en écrivant le premier membre de l'équation de Boltzmann à l'ordre zéro, et en développant le

second membre $J(f|f)$ à l'ordre un. Une fois résolue l'équation obtenue, on dispose d'une expression de $f^{(1)}$ en fonction de $f^{(0)}$ et des affinités. Les contraintes (A.11.2) doivent être prises en compte à chaque instant. On en déduit les flux dissipatifs et les équations de l'hydrodynamique.

Les solutions obtenues par la méthode de Chapman et Enskog forment une classe très spéciale de solutions de l'équation de Boltzmann, les solutions normales. Leur importance réside dans le fait, que, si une solution de l'équation de Boltzmann n'est pas de ce type, elle le devient après un temps très court de l'ordre du temps de collision (de l'ordre de 10^{-9} s dans un gaz dans les conditions normales). Les solutions normales sont donc les solutions pertinentes dans la plupart des applications physiques. L'approximation la plus utile en pratique est l'approximation d'ordre un, qui permet de justifier – et d'améliorer – les calculs effectués précédemment dans l'approximation plus “rustique” du temps de relaxation.

Bibliographie

- R. BALESCU, *Statistical dynamics. Matter out of equilibrium*, Imperial College Press, Londres, 1997.
- R. BALIAN, *From microphysics to macrophysics*, Vol. 2, Springer-Verlag, Berlin, 1992.
- K. HUANG, *Statistical mechanics*, Second edition, Wiley, New York, 1987.
- H.J. KREUZER, *Nonequilibrium thermodynamics and its statistical foundations*, Clarendon Press, Oxford, 1981.
- L. LANDAU et E. LIFCHITZ, *Mécanique des fluides*, Seconde édition, Éditions Mir, Moscou, 1989.
- J.A. MCLENNAN, *Introduction to nonequilibrium statistical mechanics*, Prentice Hall, Englewoods Cliffs, 1989.
- D.A. MCQUARRIE, *Statistical mechanics*, Harper Collins Publishers, New York, 1976.
- F. REIF, *Fundamentals of statistical and thermal physics*, McGraw-Hill, New York, 1965.
- C. VIDAL, G. DEWEL et P. BORCKMANS, *Au-delà de l'équilibre*, Hermann, Paris, 1994.
- D. ZUBAREV, V. MOROZOV and G. RÖPKE, *Statistical mechanics of nonequilibrium processes, Vol. 1 : Basic concepts, kinetic theory*, Akademie Verlag, Berlin, 1996.

12. Phénomènes de transport dans les solides (1)

1. Équation de Boltzmann pour le gaz d'électrons

Le gaz d'électrons dans les solides est un gaz quantique. Les états électroniques (états de Bloch) sont repérés par un indice de bande n et par un vecteur d'onde \mathbf{k} .

1.1. Approximation semi-classique

Dans l'*approximation semi-classique*, un électron¹ est repéré à la fois par sa position \mathbf{r} , par son vecteur d'onde \mathbf{k} et par un indice de bande n , et, en présence de champs électrique et magnétique appliqués $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ et $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$ (et en l'absence de collisions), n , \mathbf{r} et \mathbf{k} évoluent de la manière suivante :

- l'indice de bande est une constante du mouvement : il n'y a pas de transitions interbandes.

- le mouvement entre deux collisions d'un électron d'une bande donnée est régi par les équations semi-classiques du mouvement

$$\begin{cases} \dot{\mathbf{r}} = \mathbf{v}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}}, \\ \hbar \dot{\mathbf{k}} = e[\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)]. \end{cases} \quad (1.1)$$

Dans ces équations, e désigne la charge de l'électron, et $\mathbf{v}_{\mathbf{k}}$ et $\epsilon_{\mathbf{k}}$ sont respectivement sa vitesse moyenne et son énergie dans l'état $|\mathbf{k}\rangle$. Ce modèle suppose que les champs extérieurs ne sont pas trop intenses et varient suffisamment lentement dans l'espace et dans le temps.

Pour décrire les propriétés de transport, on introduit la fonction de distribution à une particule des électrons dans une bande donnée. Étant donnée la forme des équations semi-classiques (1.1), il convient d'utiliser la fonction de distribution $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$ qui, outre la position \mathbf{r} et le temps t , a pour argument le vecteur d'onde \mathbf{k} . La quantité $\frac{2}{(2\pi)^3} f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{k}$ représente le nombre moyen d'électrons qui, à l'instant t , ont une position dans un élément de volume $d\mathbf{r}$ centré en \mathbf{r} et un

¹ Il s'agit en réalité d'un paquet d'ondes électronique localisé autour d'une position moyenne \mathbf{r} et d'un vecteur d'onde moyen \mathbf{k} .

vecteur d'onde dans un élément de volume $d\mathbf{k}$ centré en \mathbf{k} , le facteur 2 prenant en compte les deux orientations de spin². La densité locale des électrons de la bande considérée est donnée par

$$n(\mathbf{r}, t) = \frac{2}{(2\pi)^3} \int f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) d\mathbf{k}. \quad (1.2)$$

1.2. Équation de Boltzmann

L'équation de Boltzmann pour la fonction de distribution $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$ s'écrit :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \frac{\mathbf{F}}{\hbar} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll.}}, \quad (1.3)$$

où $\mathbf{F}(\mathbf{r}, t) = e[\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)]$ est la force de Lorentz.

Comme les électrons sont des fermions, la fonction de distribution d'équilibre global est la fonction de Fermi-Dirac

$$f_0(\epsilon_{\mathbf{k}}) = \left[1 + \exp \frac{\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu}{kT} \right]^{-1}. \quad (1.4)$$

où μ est le potentiel chimique (ou niveau de Fermi).

Dans l'équation de Boltzmann (1.3), il est nécessaire de préciser l'expression de l'intégrale de collision $(\partial f / \partial t)_{\text{coll.}}$ pour les différents types de collisions que peuvent effectuer les électrons, en tenant compte du fait que ceux-ci sont des fermions, donc obéissent à un principe d'exclusion.

2. L'intégrale de collision

L'intégrale de collision fait intervenir la probabilité par unité de temps pour qu'un électron, initialement dans un état de vecteur d'onde \mathbf{k} , soit diffusé³ dans un état de vecteur d'onde \mathbf{k}' . Selon la théorie de Bloch, un électron évoluant dans un arrangement parfaitement périodique d'ions ne subit aucune collision. Dans l'approximation des électrons indépendants, les collisions, qui produisent les transitions d'un état de Bloch à un autre, sont nécessairement induites par des irrégularités dans le réseau cristallin : la description de ces irrégularités conduit en effet à écrire un nouveau terme de potentiel, non périodique, dans le hamiltonien à un électron. Dans l'approximation de Born, la probabilité de transition est proportionnelle au carré du module de l'élément de matrice du potentiel perturbateur entre les états $|\mathbf{k}\rangle$ et $|\mathbf{k}'\rangle$.

² L'effet du champ magnétique sur les énergies $\epsilon_{\mathbf{k}}$ est supposé négligeable.

³ Le mot français *diffusion* est employé ici avec le sens du mot anglais *scattering*.

2.1. Les différents mécanismes de collision

Il existe plusieurs mécanismes de collision, qui modifient le vecteur d'onde de l'électron (et dans certains cas aussi son énergie), autrement dit qui donnent lieu à une diffusion de l'électron. Ils correspondent à des écarts par rapport à une périodicité parfaite du réseau des ions. Les mécanismes de collision les plus importants sont :

- la diffusion par les impuretés et par les défauts cristallins : un atome d'impureté représente une irrégularité fixe dans le cristal, qui agit sur les électrons comme un centre diffuseur localisé. Les donneurs et les accepteurs dans les semiconducteurs, étant des impuretés chargées, agissent aussi comme centres diffuseurs. Se rattache à cette catégorie la diffusion par des défauts plus étendus, à cause desquels la périodicité du réseau est violée le long d'une ligne ou le long d'un plan entier (diffusion par les dislocations ou les joints de grain) ;

- la diffusion par les vibrations de réseau : les ions du cristal ne sont pas rigoureusement fixés en un arrangement périodique, mais subissent par rapport à leurs positions d'équilibre des oscillations dont l'amplitude croît avec la température. Ces déviations donnent lieu à une diffusion des électrons qui dépend de la température. C'est la raison principale pour laquelle la résistivité en courant continu dépend de la température. Lorsque la température diminue, l'amplitude des vibrations ioniques décroît, et la diffusion sur les impuretés et les défauts de réseau devient le mécanisme de collision dominant.

Dans l'approximation des électrons indépendants, l'interaction de Coulomb entre électrons est prise en compte de façon moyenne dans le hamiltonien à un électron. Les écarts par rapport à cette moyenne correspondent à des collisions entre électrons. On peut montrer que celles-ci jouent cependant un rôle mineur dans la théorie de la conduction dans les solides⁴. Aux hautes températures, les collisions électron-électron sont beaucoup moins importantes que la diffusion par les vibrations thermiques des ions, et, aux basses températures, sauf dans des cristaux exceptionnellement purs, le mécanisme limitant la conductivité est celui des collisions sur les impuretés et sur les défauts de réseau.

Dans les interactions avec les impuretés ou les vibrations de réseau, la quantité de mouvement et l'énergie sont globalement conservées. Par exemple, au cours d'une collision électron-phonon, la quantité de mouvement et l'énergie perdues par l'électron sont gagnées par le phonon, ou inversement. En présence d'un champ électrique extérieur, un état stationnaire est atteint lorsque la quantité de mouvement et l'énergie fournies aux électrons par le champ sont cédées au réseau *via* les processus de collision.

⁴ Ceci différencie le gaz d'électrons dans un solide d'un gaz ordinaire, où les collisions entre particules sont les seuls mécanismes de diffusion à prendre en compte (à part les collisions sur les parois).

2.2. Diffusion par les impuretés

L'exemple le plus simple de processus de collision est la collision d'un électron avec un centre diffuseur fixe, comme par exemple une impureté. Dans une telle collision, l'électron passe d'un état $|\mathbf{k}\rangle$ à un état $|\mathbf{k}'\rangle$, la différence de quantité de mouvement correspondante $\Delta\mathbf{p} = \hbar(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$ étant absorbée par l'impureté. L'énergie de celle-ci change donc de $(\Delta\mathbf{p})^2/2M$, M étant sa masse. Comme cette masse est beaucoup plus grande que celle de l'électron, ce changement d'énergie est très petit par rapport à l'énergie initiale de l'électron. Cette énergie n'est donc pratiquement pas modifiée par ce type de diffusion, qui est dite pour cette raison *élastique*.

Le seul paramètre nécessaire à la description de la collision est le vecteur d'onde \mathbf{k} de l'électron⁵. La position \mathbf{r} et le temps t sont fixés. La fonction de distribution, notée pour simplifier $f_{\mathbf{k}}$, représente la probabilité pour que l'état $|\mathbf{k}\rangle$ soit occupé par un électron.

La probabilité conditionnelle $W_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} dt$ pour qu'une transition de l'état $|\mathbf{k}\rangle$ à l'état $|\mathbf{k}'\rangle$ se produise dans l'intervalle de temps dt s'obtient (à l'approximation de Born) par la *règle d'or de Fermi*. Cette probabilité est proportionnelle au carré du module de l'élément de matrice du potentiel perturbateur d'un centre diffuseur (potentiel désigné par V_i) entre les états $|\mathbf{k}\rangle$ et $|\mathbf{k}'\rangle$. Comme l'énergie de l'électron n'est pas modifiée par la collision, cette probabilité est également proportionnelle à $\delta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}'})$:

$$W_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \mathbf{k}' | V_i | \mathbf{k} \rangle|^2 \delta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}'}) \quad (2.1)$$

Pour obtenir la probabilité d'une transition entre les états $|\mathbf{k}\rangle$ et $|\mathbf{k}'\rangle$ dans l'intervalle de temps dt , étant donné qu'initialement l'électron est dans l'état $|\mathbf{k}\rangle$ et que l'état $|\mathbf{k}'\rangle$ est vide, il faut multiplier $W_{\mathbf{k}',\mathbf{k}}$ par la probabilité $f_{\mathbf{k}}$ pour que l'état $|\mathbf{k}\rangle$ contienne un électron et par la probabilité $1 - f_{\mathbf{k}'}$ pour que l'état $|\mathbf{k}'\rangle$ soit vide.

L'intégrale de collision pour des collisions sur des impuretés s'écrit donc

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll.}} = \sum_{\mathbf{k}'} [W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} f_{\mathbf{k}'} (1 - f_{\mathbf{k}}) - W_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} (1 - f_{\mathbf{k}'})], \quad (2.2)$$

soit encore

$$\boxed{\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll.}} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int [W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} f_{\mathbf{k}'} (1 - f_{\mathbf{k}}) - W_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} (1 - f_{\mathbf{k}'})] d\mathbf{k}', \quad (2.3)}$$

où V désigne le volume de l'échantillon considéré.

⁵ Nous considérons ici le cas d'une collision avec une impureté *non magnétique*, collision qui ne modifie pas le spin de l'électron.

2.3. Diffusion par les phonons

Comme autre exemple, considérons la collision d'un électron avec un phonon. Il s'agit d'une collision *inélastique* dans laquelle l'énergie de l'électron n'est pas conservée. Nous ne donnerons pas ici de traitement détaillé de l'interaction électron-phonon et nous nous limiterons à l'étude d'un modèle schématique permettant de se faire une idée de la forme de l'intégrale de collision. Il s'agit du *modèle d'Einstein*, dans lequel chaque atome est supposé vibrer comme un oscillateur harmonique, indépendamment des autres atomes. Les états de l'oscillateur ont des énergies E_ν ; à chacun d'eux est associée la probabilité d'occupation p_ν . La probabilité de transition correspondant à une diffusion est de la forme $W_{\mathbf{k}',\mathbf{k};\nu',\nu}$, avec $\nu' = \nu \pm 1$. Elle est proportionnelle à $\delta(\epsilon_{\mathbf{k}'} - \epsilon_{\mathbf{k}} + E_{\nu'} - E_\nu)$, ce qui traduit la conservation de l'énergie totale. L'intégrale de collision s'écrit

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll.}} = \sum_{\mathbf{k}',\nu,\nu'} [W_{\mathbf{k},\mathbf{k}';\nu,\nu'} p_{\nu'} f_{\mathbf{k}'}(1 - f_{\mathbf{k}}) - W_{\mathbf{k}',\mathbf{k};\nu',\nu} p_\nu f_{\mathbf{k}}(1 - f_{\mathbf{k}'})], \quad (2.4)$$

soit, comme $\nu' = \nu \pm 1$,

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll.}} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int [\Lambda_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} f_{\mathbf{k}'}(1 - f_{\mathbf{k}}) - \Lambda_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}}(1 - f_{\mathbf{k}'})] d\mathbf{k}', \quad (2.5)$$

avec

$$\Lambda_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} = \sum_{\nu} [W_{\mathbf{k}',\mathbf{k};\nu+1,\nu} p_\nu + W_{\mathbf{k}',\mathbf{k};\nu,\nu+1} p_{\nu+1}]. \quad (2.6)$$

L'intégrale de collision (2.5) correspondant aux processus de collision électron-phonon est formellement analogue à l'intégrale de collision (2.3) décrivant les collisions électron-impureté. Il faut cependant noter que, tandis que, dans l'équation (2.3), $W_{\mathbf{k}',\mathbf{k}}$ est proportionnel à $\delta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}'})$, il n'en est pas ainsi, dans l'équation (2.5), de $\Lambda_{\mathbf{k}',\mathbf{k}}$. Cette dernière quantité décrit en effet des processus au cours desquels l'énergie de l'électron est modifiée.

Notons pour conclure que, si deux ou plusieurs processus de diffusion indépendants sont à prendre en compte, alors l'intégrale de collision est la *somme* des intégrales de collision correspondant à chaque processus.

3. Principe du bilan détaillé

La distribution d'équilibre global est la solution indépendante du temps de l'équation de Boltzmann. S'il n'y a pas de force extérieure, la fonction de distribution ne dépend pas de \mathbf{r} . La distribution d'équilibre global $f_0(\epsilon_{\mathbf{k}})$ est solution de l'équation $(\partial f/\partial t)_{\text{coll.}} = 0$. Comme cette condition doit être satisfaite quelle que soit la forme de la probabilité de transition, l'intégrand de l'intégrale de collision doit être nul à l'équilibre. Autrement dit, à l'équilibre, chaque processus de diffusion et son inverse doivent se produire avec des probabilités égales. C'est le *principe du bilan détaillé*.

3.1. Diffusion par les impuretés

Les collisions électron-impureté sont décrites par l'intégrale de collision (2.3). Le principe du bilan détaillé s'écrit donc, dans ce cas :

$$W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} f_0(\epsilon_{\mathbf{k}'}) [1 - f_0(\epsilon_{\mathbf{k}})] = W_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} f_0(\epsilon_{\mathbf{k}}) [1 - f_0(\epsilon_{\mathbf{k}'})]. \quad (3.1)$$

Pour ces collisions, $W_{\mathbf{k}',\mathbf{k}}$ est nul sauf si $\epsilon_{\mathbf{k}} = \epsilon_{\mathbf{k}'}$. Les fonctions de Fermi dans l'équation (3.1) disparaissent donc et il vient

$$W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} = W_{\mathbf{k}',\mathbf{k}}. \quad (3.2)$$

On retrouve ainsi la propriété de microréversibilité. Elle se vérifie d'ailleurs directement sur la formule (2.1) pour $W_{\mathbf{k}',\mathbf{k}}$, puisque le potentiel perturbateur V_i est hermitique⁶. Le principe du bilan détaillé implique donc que, pour les processus de diffusion qui conservent l'énergie, les probabilités de transition sont symétriques.

Ceci conduit à une simplification de l'intégrale de collision (2.3), qui devient :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll.}} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int W_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} (f_{\mathbf{k}'} - f_{\mathbf{k}}) d\mathbf{k}'. \quad (3.3)$$

Le principe d'exclusion n'a pas d'effet sur les processus de diffusion de ce type : l'expression (3.3) aurait été la même en l'absence de restrictions sur l'occupation de l'état final.

3.2. Diffusion par les phonons

Dans le cas de processus qui ne conservent pas l'énergie électronique, comme par exemple les collisions électron-phonon décrites par l'intégrale de collision (2.5), le principe du bilan détaillé s'écrit :

$$\Lambda_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} f_0(\epsilon_{\mathbf{k}'}) [1 - f_0(\epsilon_{\mathbf{k}})] = \Lambda_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} f_0(\epsilon_{\mathbf{k}}) [1 - f_0(\epsilon_{\mathbf{k}'})]. \quad (3.4)$$

En utilisant le fait qu'à l'équilibre

$$\frac{p_{\nu'}}{p_{\nu}} = \exp \frac{E_{\nu} - E_{\nu'}}{kT}, \quad \frac{1 - f_0}{f_0} = \exp \frac{\epsilon - \mu}{kT}, \quad (3.5)$$

ainsi que la conservation de l'énergie totale, on arrive encore à la conclusion :

$$W_{\mathbf{k},\mathbf{k}';\nu,\nu'} = W_{\mathbf{k}',\mathbf{k};\nu',\nu}. \quad (3.6)$$

Les probabilités de transition par unité de temps sont donc encore symétriques. Cependant, les quantités $\Lambda_{\mathbf{k}',\mathbf{k}}$ définie par la formule (2.6) ne le sont pas et vérifient l'égalité

$$\Lambda_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} = \Lambda_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} \exp \frac{\epsilon_{\mathbf{k}'} - \epsilon_{\mathbf{k}}}{kT}, \quad (3.7)$$

de sorte que l'intégrale de collision (2.5) ne peut être simplifiée davantage. Dans ce cas, le principe du bilan détaillé ne permet pas de s'affranchir des restrictions liées au principe d'exclusion.

⁶ Toutefois, la formule (2.1) est l'expression des probabilités de transition par unité de temps dans l'approximation de Born, tandis que la propriété de symétrie (3.2) est valable généralement (quel que soit le mode de calcul employé pour les probabilités de transition par unité de temps).

4. Équation de Boltzmann dans l'approximation du temps de relaxation

On utilise chaque fois que possible la méthode de résolution approchée analogue à celle utilisée dans le cas des gaz classiques dilués de molécules effectuant des collisions binaires. L'effet principal du terme $(\partial f/\partial t)_{\text{coll.}}$ est de faire relaxer la fonction de distribution vers une fonction de distribution d'équilibre local, qui est ici, non pas une maxwellienne, mais une distribution de Fermi-Dirac, que l'on écrit

$$f^{(0)}(\mathbf{r}, \epsilon_{\mathbf{k}}, t) = \left[1 + \exp \frac{\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu(\mathbf{r}, t)}{kT(\mathbf{r}, t)} \right]^{-1}. \quad (4.1)$$

Dans l'expression (4.1), $T(\mathbf{r}, t)$ et $\mu(\mathbf{r}, t)$ sont les valeurs d'équilibre local de la température et du potentiel chimique.

L'intégrale de collision est exprimée, lorsque c'est possible, dans l'approximation du temps de relaxation :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll.}} \simeq -\frac{f - f^{(0)}}{\tau}. \quad (4.2)$$

Le temps de relaxation τ dépend en général du vecteur d'onde \mathbf{k} (ou de l'énergie $\epsilon_{\mathbf{k}}$ dans un système isotrope). La dépendance de τ par rapport à \mathbf{k} ou à $\epsilon_{\mathbf{k}}$ dépend du détail des mécanismes de collision⁷.

En ce qui concerne le premier membre de l'équation de Boltzmann (1.3), il convient de remarquer que le champ électrique et le champ magnétique agissent sur les porteurs de charge de manière très différente. Le champ électrique leur cède en effet de l'énergie, mais pas le champ magnétique. Si les écarts à l'équilibre local restent petits, on cherche la solution de l'équation de Boltzmann sous la forme $f = f^{(0)}(\epsilon_{\mathbf{k}}) + f^{(1)}$, où $f^{(1)} \ll f^{(0)}$ est du premier ordre par rapport au champ électrique, au gradient de potentiel chimique et au gradient de température, mais contient en revanche des termes de tous les ordres en champ magnétique. Dans le terme en champ magnétique, la fonction de distribution $f^{(0)}$ ne joue aucun rôle : en effet, $f^{(0)}$ dépendant de \mathbf{k} via l'énergie $\epsilon_{\mathbf{k}}$, on a

$$\nabla_{\mathbf{k}} f^{(0)} = \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}} \nabla_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} = \hbar \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}}. \quad (4.3)$$

Le terme en produit mixte $(\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \times \mathbf{B}) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f^{(0)}$ est donc nul. On obtient ainsi pour un état stationnaire l'équation pour $f^{(1)}$:

$$\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \left[\frac{\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu}{T} \nabla_{\mathbf{r}} T + \nabla_{\mathbf{r}} \mu - e \mathbf{E} \right] \left(-\frac{\partial f^{(0)}}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}} \right) + \frac{e}{\hbar} (\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \times \mathbf{B}) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f^{(1)} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll.}}. \quad (4.4)$$

⁷ Le calcul des temps de relaxation correspondant à la diffusion des électrons par les impuretés neutres ou ionisées ou par les phonons (acoustiques) sera effectué au chapitre 14.

L'équation de transport (4.4), avec la forme (4.2) de l'intégrale de collision, permet d'analyser divers phénomènes de transport⁸, tels que la conductivité électrique et la conductivité thermique, ainsi que les effets croisés associés (effet Seebeck, effet Peltier). On peut aussi, en présence d'un gradient de concentration, calculer le courant de particules et le coefficient de diffusion correspondant. Enfin, il est possible d'analyser les divers phénomènes de transport en présence de champ magnétique (effet Hall, magnétorésistance longitudinale ou transverse).

5. Limites de validité de l'équation de Boltzmann

5.1. Séparation des échelles de temps

Pour que l'équation de Boltzmann soit valable, il est nécessaire de pouvoir considérer les collisions comme locales et instantanées. En particulier, la durée d'une collision τ_0 doit être négligeable par rapport au temps de collision τ . En effet, si ces deux temps étaient du même ordre, l'électron pourrait se trouver en même temps sous l'influence de deux centres diffuseurs différents. En pratique, τ_0 ne devient comparable à τ que dans des métaux très impurs ou dans des liquides, dans lesquels la théorie du transport devient plus difficile. On a donc la condition de validité :

$$\tau_0 \ll \tau. \quad (5.1)$$

Autrement dit, *deux échelles de temps bien séparées* doivent exister, l'une étant la durée d'une collision, l'autre l'intervalle de temps typique séparant deux collisions.

5.2. Limitations quantiques

Il faut également tenir compte des limitations quantiques. Elles sont de deux ordres.

- Tout d'abord, la diffusion par chaque centre est décrite par la mécanique quantique. La probabilité de diffusion de l'électron d'un état $|\mathbf{k}\rangle$ vers un état $|\mathbf{k}'\rangle$ se calcule par la *règle d'or de Fermi*. Ceci suppose, afin de pouvoir considérer une collision unique, que l'intervalle de temps Δt sur lequel on étudie l'évolution de la fonction de distribution soit plus petit que le temps de collision τ , autrement dit que \hbar/τ soit une quantité petite devant une énergie électronique typique. Dans les semiconducteurs, la condition de validité s'écrit ainsi sous la forme du *critère de Peierls* :

$$\frac{\hbar}{\tau} \ll kT. \quad (5.2)$$

Dans les métaux, cette inégalité est fréquemment violée. Cependant, au lieu de kT , c'est l'autre énergie caractéristique du problème, c'est-à-dire l'énergie de Fermi, qui doit être prise en considération. La condition de validité prend la forme beaucoup moins restrictive du *critère de Landau*,

$$\frac{\hbar}{\tau} \ll \epsilon_F, \quad (5.3)$$

⁸ Voir le chapitre 13.

qui s'écrit aussi sous la forme

$$k_F l \gg 1, \quad (5.4)$$

où $l \sim \hbar k_F \tau / m$ est le libre parcours moyen des électrons.

• D'autre part, le traitement que nous avons présenté ici est un traitement semi-classique. La théorie quantique du transport, développée notamment par Kubo⁹, fait intervenir la matrice densité des électrons, dont il faut étudier l'évolution temporelle en présence des champs extérieurs et des diverses interactions auxquelles sont soumis les électrons. Cette matrice densité possède des éléments diagonaux, qui s'interprètent en termes de probabilités d'occupation des états, ainsi que des éléments non diagonaux. L'équation de Boltzmann, quant à elle, est une équation semi-classique pour la fonction de distribution des électrons, qui est l'analogue semi-classique des éléments diagonaux de la matrice densité. Un des problèmes qui se posent pour discuter la validité de cette équation est celui de la justification du fait que les éléments non diagonaux de la matrice densité ne sont pas pris en compte.

5.3. Équation maîtresse de Pauli

La première déduction de l'équation de Boltzmann à partir de la mécanique quantique a été proposée par W. Pauli en 1928. Pauli a fait l'hypothèse que les phases contenues dans les amplitudes quantiques sont distribuées au hasard à chaque instant. Cette hypothèse est l'analogue quantique de l'hypothèse du chaos moléculaire en théorie cinétique classique. Il a ainsi obtenu pour les éléments diagonaux de la matrice densité une équation d'évolution, appelée *équation maîtresse de Pauli*, dont l'analogue semi-classique est l'équation de Boltzmann pour la fonction de distribution.

La validité de l'approche de Pauli a été étudiée en particulier par L. van Hove en 1956 et par I. Prigogine en 1962. Van Hove considère l'opérateur d'évolution $\exp(-iHt/\hbar)$, où H est la somme du hamiltonien des particules indépendantes H_0 ainsi que d'un hamiltonien V_i pouvant décrire diverses interactions, mais pas celle avec le champ extérieur. Il pose

$$H = H_0 + \lambda V_i, \quad (5.5)$$

où λ est un paramètre mesurant la force des interactions. Un développement en perturbations est un développement en puissances de λ . Un développement tronqué après quelques ordres en λ n'est valable qu'aux temps très courts. Pour étudier l'approche de l'équilibre, il faut pouvoir étudier au moins des temps de l'ordre du temps de collision, qui est proportionnel à λ^{-2} (si les interactions individuelles sont décrites dans l'approximation de Born, ce que nous supposons). Ceci suggère que λ soit considéré comme petit, et t comme grand, le produit $\lambda^2 t$ restant fini. On garde donc les termes en puissances de $\lambda^2 t$ et on néglige ceux du type $\lambda^m t^n$

⁹ Voir le chapitre 21.

avec $m \neq 2n$. En utilisant ces concepts, van Hove a pu montrer que la somme des termes pertinents dans l'opérateur d'évolution conduit à une quantité dont la dépendance temporelle est donnée par l'équation de Boltzmann.

- On peut démontrer que, pour des électrons en interaction avec des impuretés faiblement diffusantes, l'équation de Boltzmann est valable à l'ordre le plus bas en λ .

- Dans le cas de l'interaction électron-phonon, on peut, en considérant les systèmes couplés d'électrons et de phonons, obtenir une équation de Boltzmann pour la fonction de distribution des électrons, à condition de supposer que les phonons restent à l'équilibre thermique à tout instant. La validité de cette hypothèse dépend de la vitesse avec laquelle la distribution des phonons peut relaxer, après une collision électron-phonon, au moyen des collisions phonon-phonon, des collisions sur les impuretés, etc. On suppose ici que cette relaxation est assez rapide pour n'entraîner aucun effet de transport. Ceci est généralement vrai, sauf aux très basses températures, où le champ électrique peut produire un déplacement appréciable de la distribution des phonons dans l'espace des impulsions¹⁰.

¹⁰ Cet effet est appelé *phonon-drag*.

Bibliographie

N.W. ASHCROFT and N.D. MERMIN, *Solid state physics*, W.B. Saunders Company, Philadelphie, 1976.

D.A. GREENWOOD, *The Boltzmann equation in the theory of electrical conduction in metals*, Proc. Phys. Soc. London **71**, 585 (1958).

W. JONES and N.H. MARCH, *Theoretical solid-state physics : non-equilibrium and disorder*, Vol. 2, Dover Publications, New York, 1973.

P. KIRÉEV, *La physique des semiconducteurs*, Éditions Mir, Moscou, 1975.

R. PEIERLS, *Some simple remarks on the basis of transport theory*, Lecture Notes in Physics 31, G. KIRCZENOW and J. MARRO Editors, Springer-Verlag, Berlin, 1974.

B. SAPOVAL and C. HERMANN, *Physics of semiconductors*, Springer-Verlag, New-York, 1995.

A.C. SMITH, J.F. JANAK and R.B. ADLER, *Electronic conduction in solids*, McGraw-Hill, New York, 1967.

H. SMITH and H.H. JENSEN, *Transport phenomena*, Oxford Science Publications, Oxford, 1989.

P.Y. YU and M. CARDONA, *Fundamentals of semiconductors*, Springer, Berlin, 1996.

J.M. ZIMAN, *Electrons and phonons*, Clarendon Press, Oxford, 1960.

J.M. ZIMAN, *Principles of the theory of solids*, Cambridge University Press, 1972.

13. Phénomènes de transport dans les solides (2)

1. Introduction

Nous allons calculer quelques coefficients de transport dans les solides, dans le cas le plus simple où l'on ne s'intéresse qu'aux électrons d'une seule bande non remplie, par exemple aux électrons de la bande de conduction d'un métal ou d'un semiconducteur. On choisit la structure de bande la plus simple possible, décrite dans l'approximation de la masse effective. Le tenseur de masse effective est supposé diagonal et isotrope. La loi de dispersion s'écrit donc $\epsilon_{\mathbf{k}} = \hbar^2 k^2 / 2m^*$, le bas de la bande de conduction étant pris comme origine des énergies. La vitesse de l'électron dans un état $|\mathbf{k}\rangle$ est alors $\mathbf{v}_{\mathbf{k}} = \hbar\mathbf{k}/m^*$.

Nous allons résoudre l'équation de Boltzmann dans l'approximation du temps de relaxation. Celui-ci dépend en général du vecteur d'onde de l'électron. Le milieu étant supposé isotrope, $\tau(\mathbf{k})$ ne dépend en fait que de l'énergie électronique¹ $\epsilon_{\mathbf{k}}$.

2. Conductivité électrique isotherme

Nous supposons que le champ électrique appliqué est uniforme et constant. Il n'y a pas dans le système de gradient de température ni de gradient de potentiel chimique. Il n'y a pas non plus de champ magnétique appliqué. L'équation de Boltzmann linéarisée par rapport au champ électrique se réduit alors à

$$(\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot e\mathbf{E}) \left(\frac{\partial f^{(0)}}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}} \right) = - \frac{f_{\mathbf{k}}^{(1)}}{\tau(\epsilon_{\mathbf{k}})}, \quad (2.1)$$

où $f^{(0)}(\epsilon_{\mathbf{k}})$ désigne la distribution d'équilibre local vers laquelle relaxe la fonction de distribution $f_{\mathbf{k}} = f^{(0)}(\epsilon_{\mathbf{k}}) + f_{\mathbf{k}}^{(1)}$.

La densité de courant électrique se calcule à partir de la fonction de distribution comme

$$\mathbf{J} = \frac{2e}{(2\pi)^3} \int f_{\mathbf{k}}^{(1)} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} d\mathbf{k}, \quad (2.2)$$

¹ Voir le chapitre 14.

où le facteur 2 tient compte de la dégénérescence de spin de l'électron. Lorsqu'on néglige les phénomènes de chauffage, la distribution d'équilibre local $f^{(0)}(\epsilon_{\mathbf{k}})$ est identique à la distribution d'équilibre, c'est-à-dire à la distribution de Fermi-Dirac $f_0(\epsilon_{\mathbf{k}})$. L'équation de Boltzmann (2.1) donne alors² :

$$f_{\mathbf{k}}^{(1)} = e\tau(\epsilon)(\mathbf{v} \cdot \mathbf{E}) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right). \quad (2.3)$$

Le courant \mathbf{J} se calcule donc comme

$$\mathbf{J} = \frac{e^2}{4\pi^3} \int \tau(\epsilon)(\mathbf{v} \cdot \mathbf{E}) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \mathbf{v} d\mathbf{k}. \quad (2.4)$$

2.1. Expression générale de la conductivité

Avec la forme choisie pour la relation de dispersion, pour un champ électrique appliqué dans la direction x , la seule composante non nulle de \mathbf{J} est J_x . La conductivité électrique est définie par la relation de proportionnalité entre la densité de courant et le champ électrique appliqué :

$$J_x = \sigma E_x. \quad (2.5)$$

Il est commode pour effectuer le calcul de σ d'introduire la densité d'états en énergie des électrons, notée $n(\epsilon)$, et d'écrire J_x sous la forme d'une intégrale sur l'énergie :

$$J_x = e^2 \int_0^\infty v_x(v_x E_x) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) n(\epsilon) \tau(\epsilon) d\epsilon. \quad (2.6)$$

Comme

$$\epsilon = \frac{1}{2} m^* (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2), \quad (2.7)$$

la conductivité électrique est donnée par l'intégrale sur l'énergie

$$\sigma = \frac{2e^2}{3m^*} \int_0^\infty \epsilon n(\epsilon) \tau(\epsilon) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) d\epsilon. \quad (2.8)$$

Il est intéressant de faire apparaître dans l'expression de la conductivité la densité n d'électrons libres,

$$n = \int_0^\infty n(\epsilon) f_0(\epsilon) d\epsilon, \quad (2.9)$$

² Dorénavant, nous désignons simplement par ϵ et v l'énergie et la vitesse de l'électron dans l'état \mathbf{k} .

qui s'écrit aussi, en intégrant par parties, et en faisant intervenir la densité d'états intégrée $N(\epsilon) = \int_0^\epsilon n(\epsilon') d\epsilon'$,

$$n = \int_0^\infty \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) N(\epsilon) d\epsilon. \quad (2.10)$$

Il vient alors :

$$\sigma = \frac{2}{3} \frac{ne^2}{m^*} \frac{\int_0^\infty \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \epsilon n(\epsilon) \tau(\epsilon) d\epsilon}{\int_0^\infty \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) N(\epsilon) d\epsilon}. \quad (2.11)$$

Dans le modèle étudié, la densité d'états et la densité d'états intégrée sont respectivement de la forme $n(\epsilon) = C\epsilon^{1/2}$ et $N(\epsilon) = (2C/3)\epsilon^{3/2}$.

Il est d'usage de réécrire l'équation (2.11) sous la forme

$$\sigma = \frac{ne^2 \langle \tau \rangle}{m^*}, \quad (2.12)$$

en introduisant la valeur moyenne $\langle \tau \rangle$ du temps de relaxation définie par

$$\langle \tau \rangle = \frac{\int_0^\infty \tau(\epsilon) \epsilon^{3/2} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) d\epsilon}{\int_0^\infty \epsilon^{3/2} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) d\epsilon}. \quad (2.13)$$

La conductivité électrique (2.12) s'écrit aussi

$$\sigma = ne\mu_D, \quad (2.14)$$

où la mobilité de dérive μ_D des électrons est donnée par l'expression

$$\mu_D = \frac{e \langle \tau \rangle}{m^*}. \quad (2.15)$$

Nous allons maintenant préciser la forme de $\langle \tau \rangle$ pour un gaz d'électrons fortement dégénéré (métal) et pour un gaz d'électrons non dégénéré (semiconducteur non dégénéré).

2.2. Gaz d'électrons fortement dégénéré (métal)

La fonction de distribution $f_0(\epsilon)$ est la fonction de Fermi-Dirac. De manière générale, compte tenu de la forme analytique de cette fonction à basse température,

on peut, pour une fonction de l'énergie $\Phi(\epsilon)$ lentement variable sur un intervalle $|\epsilon - \mu|$ de l'ordre de kT et ne divergeant pas plus rapidement qu'une puissance de ϵ lorsque $\epsilon \rightarrow \infty$, écrire le *développement de Sommerfeld*,

$$\int_0^\infty \Phi(\epsilon) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) d\epsilon = \Phi(\mu) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \epsilon^2} \Big|_{\epsilon=\mu} + \dots, \quad (2.16)$$

valable pour $kT \ll \mu$. À basse température, la dérivée de la fonction de Fermi-Dirac agit donc en première approximation comme une fonction delta centrée à la valeur du potentiel chimique à température nulle, c'est-à-dire au niveau de Fermi ϵ_F : le plus important est ce qui se passe sur la surface de Fermi et à son voisinage.

À température nulle, on a

$$-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} = \delta(\epsilon - \epsilon_F) \quad (2.17)$$

et, par suite,

$$\langle \tau \rangle = \tau(\epsilon_F). \quad (2.18)$$

Autrement dit, seule intervient dans l'expression de la conductivité électrique la valeur du temps de relaxation au niveau de Fermi :

$$\boxed{\sigma = \frac{ne^2 \tau(\epsilon_F)}{m^*}}. \quad (2.19)$$

2.3. Gaz d'électrons non dégénéré (semiconducteur non dégénéré)

La fonction de distribution $f_0(\epsilon)$ est la fonction de Maxwell-Boltzmann, de la forme

$$f_0(\epsilon) = Ae^{-\beta\epsilon}, \quad \beta = (kT)^{-1}. \quad (2.20)$$

On a donc :

$$-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} = A\beta e^{-\beta\epsilon}. \quad (2.21)$$

Le temps de relaxation dépend généralement de l'énergie selon une loi en puissances,

$$\tau(\epsilon) = \text{Cste.} \epsilon^s, \quad (2.22)$$

où l'exposant s est fonction du mécanisme de collision³. On en déduit

$$\langle \tau \rangle = \text{Cste.} \frac{\int_0^\infty \epsilon^s \epsilon^{3/2} e^{-\beta\epsilon} d\epsilon}{\int_0^\infty \epsilon^{3/2} e^{-\beta\epsilon} d\epsilon}, \quad (2.23)$$

³ Les mécanismes de collision électron-impureté ou électron-phonon seront étudiés en détail au chapitre 14.

soit

$$\langle \tau \rangle = \text{Cste.} (kT)^s \frac{\Gamma[(5/2) + s]}{\Gamma[5/2]}, \quad (2.24)$$

où Γ désigne la fonction eulérienne de seconde espèce (fonction gamma d'Euler). La dépendance en température de $\langle \tau \rangle$ reflète donc la dépendance en énergie du temps de relaxation $\tau(\epsilon)$.

3. Effets thermoélectriques

On considère un métal ou un semiconducteur dans lequel existe une densité uniforme n d'électrons de conduction de charge e . Il est soumis à une température $T(\mathbf{r})$ et à un champ électrique \mathbf{E} , ce dernier étant supposé constant.

L'équation de Boltzmann linéarisée par rapport aux gradients appliqués s'écrit

$$\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \left[\frac{\epsilon - \mu}{T} \nabla_{\mathbf{r}} T + \nabla_{\mathbf{r}} \mu - e \mathbf{E} \right] \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}} \right) = -\frac{f_{\mathbf{k}}^{(1)}}{\tau(\epsilon_{\mathbf{k}})} \quad (3.1)$$

Pour simplifier, nous allons considérer une géométrie unidimensionnelle, où tous les vecteurs sont parallèles à l'axe x . La solution au premier ordre de l'équation (3.1) est⁴

$$f_{\mathbf{k}}^{(1)} = \tau(\epsilon) \mathbf{v} \cdot \left[(e \mathbf{E} - \nabla \mu) - \frac{\epsilon - \mu}{T} \nabla T \right] \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right), \quad (3.2)$$

où dorénavant ∇ désigne simplement $\nabla_{\mathbf{r}}$.

La densité de courant électrique s'obtient ensuite à l'aide de la formule (2.2). Elle dépend linéairement, d'une part, du gradient du potentiel électrochimique $\bar{\mu}(\mathbf{r}) = \mu[T(\mathbf{r})] - e \int \mathbf{E} \cdot d\mathbf{r}$, et, d'autre part, du gradient de température.

L'existence d'un gradient de température conduit aussi à celle d'un flux de chaleur. Nous nous intéressons ici⁵ au flux de chaleur $\mathbf{J}_Q^* = \mathbf{J}_E - \bar{\mu} \mathbf{J}_N$, où \mathbf{J}_E et \mathbf{J}_N sont respectivement les flux d'énergie et de particules. Ce flux est donné par

$$\mathbf{J}_Q^* = \frac{2}{(2\pi)^3} \int (\epsilon - \bar{\mu}) \mathbf{v} f_{\mathbf{k}}^{(1)} d\mathbf{k}. \quad (3.3)$$

Pour le calcul de la réponse linéaire, le potentiel électrochimique $\bar{\mu}$ doit être remplacé par le potentiel chimique μ dans la formule (3.3), qui devient alors

$$\mathbf{J}_Q^* = \frac{2}{(2\pi)^3} \int (\epsilon - \mu) \mathbf{v} f_{\mathbf{k}}^{(1)} d\mathbf{k}. \quad (3.4)$$

⁴ Voir la note 2.

⁵ Voir le chapitre 5.

3.1. Expression générale des coefficients cinétiques

En prenant pour $f_{\mathbf{k}}^{(1)}$ l'expression (3.2) et en détaillant les calculs du courant électrique et du courant de chaleur, on voit apparaître des intégrales du type :

$$K_n = \frac{1}{3} \int_0^\infty v^2 \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) (\epsilon - \mu)^n n(\epsilon) \tau(\epsilon) d\epsilon, \quad n = 0, 1, 2, \quad (3.5)$$

et l'on obtient pour la densité de courant électrique $\mathbf{J} = e\mathbf{J}_N$ et le flux de chaleur \mathbf{J}_Q^* les expressions

$$\begin{aligned} \mathbf{J} &= e^2 K_0 (\mathbf{E} - \frac{1}{e} \nabla \mu) - e K_1 \frac{1}{T} \nabla T, \\ \mathbf{J}_Q^* &= e K_1 (\mathbf{E} - \frac{1}{e} \nabla \mu) - K_2 \frac{1}{T} \nabla T, \end{aligned} \quad (3.6)$$

soit encore

$$\begin{aligned} \mathbf{J} &= -e K_0 T \frac{1}{T} \nabla \bar{\mu} + e K_1 T \nabla \left(\frac{1}{T} \right), \\ \mathbf{J}_Q^* &= -K_1 T \frac{1}{T} \nabla \bar{\mu} + K_2 T \nabla \left(\frac{1}{T} \right). \end{aligned} \quad (3.7)$$

En introduisant les coefficients cinétiques L_{ik} définis par⁶

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_N &= -L_{11} \frac{1}{T} \nabla \bar{\mu} + L_{12} \nabla \left(\frac{1}{T} \right), \\ \mathbf{J}_Q^* &= -L_{21} \frac{1}{T} \nabla \bar{\mu} + L_{22} \nabla \left(\frac{1}{T} \right), \end{aligned} \quad (3.8)$$

on obtient pour ceux-ci les expressions microscopiques

$$\begin{aligned} L_{11} &= K_0 T, \\ L_{12} &= L_{21} = K_1 T, \\ L_{22} &= K_2 T. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Ces expressions des coefficients L_{12} et L_{21} vérifient effectivement la relation de symétrie d'Onsager $L_{12} = L_{21}$.

Avec ces notations, la conductivité électrique isotherme est $\sigma = e^2 K_0$ et la conductivité thermique en circuit ouvert est

$$\kappa = \frac{K_0 K_2 - K_1^2}{K_0 T}. \quad (3.10)$$

L'expression (2.12) de σ montre que

$$K_0 = \frac{n \langle \tau \rangle}{m^*}, \quad (3.11)$$

⁶ Voir le chapitre 5.

où $\langle \tau \rangle$ est défini par la formule (2.13). Nous allons maintenant préciser la forme de K_1 et de K_2 pour un gaz d'électrons fortement dégénéré (métal) et pour un gaz d'électrons non dégénéré (semiconducteur non dégénéré), ce qui permettra notamment de discuter la conductivité thermique.

3.2. Gaz d'électrons fortement dégénéré (métal)

On a :

$$K_0 = \frac{1}{3} \int_0^\infty v^2 \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) n(\epsilon) \tau(\epsilon) d\epsilon. \quad (3.12)$$

En termes de la fonction

$$K_0(\epsilon) = \frac{2}{3m^*} \epsilon n(\epsilon) \tau(\epsilon), \quad (3.13)$$

le développement de Sommerfeld des intégrales intervenant dans les expressions de K_0 , K_1 et K_2 conduit, à l'ordre le plus bas, à

$$\begin{aligned} K_0 &\simeq K_0(\epsilon_F), \\ K_1 &\simeq \frac{\pi^2}{3} (kT)^2 \left. \frac{\partial K_0(\epsilon)}{\partial \epsilon} \right|_{\epsilon=\epsilon_F}, \\ K_2 &\simeq \frac{\pi^2}{3} (kT)^2 K_0(\epsilon_F). \end{aligned} \quad (3.14)$$

Dans un métal à basse température, $K_1^2 \ll K_0 K_2$ et donc $\kappa \simeq K_2/T$. Comme $\sigma = e^2 K_0$, on a la *loi de Wiedemann-Franz* :

$$\boxed{\frac{\kappa}{\sigma} \simeq \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2}{e^2} T.} \quad (3.15)$$

Le rapport $\mathcal{L} = \kappa/\sigma T$, appelé *nombre de Lorenz*, est une constante indépendante de la température. Sa valeur est indépendante du métal considéré⁷ :

$$\mathcal{L} = \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2}{e^2}. \quad (3.16)$$

La loi de Wiedemann-Franz a été établie empiriquement en 1853 pour de nombreux métaux.

⁷ Nous avons calculé ici la contribution des électrons à la conductivité thermique du métal. Celle-ci étant d'un ou de deux ordres de grandeur supérieure à la contribution du réseau à cette conductivité, on peut considérer qu'elle représente effectivement la conductivité thermique du métal.

3.3. Gaz d'électrons non dégénéré (semiconducteur)

Il existe aussi dans ce cas une relation entre κ et σT . Pour l'obtenir, il est nécessaire de calculer les intégrales K_n en tenant compte, d'une part, de ce que f_0 est la fonction de Maxwell-Boltzmann, et, d'autre part, de la dépendance en énergie du temps de relaxation. Si celui-ci dépend de l'énergie selon une loi en puissances du type (2.22), on obtient pour le nombre de Lorenz la valeur⁸ :

$$\mathcal{L} = \left(\frac{5}{2} + s\right) \frac{k^2}{e^2}. \quad (3.17)$$

Le rapport $\mathcal{L} = \kappa/\sigma T$ n'est pas universel comme dans les métaux, mais reflète la dépendance en énergie du temps de relaxation.

3.4. Discussion

Le calcul précédent repose sur l'hypothèse de l'existence d'un temps de relaxation gouvernant la conduction électrique et la conduction thermique. On peut montrer qu'un tel temps de relaxation existe – et donc que la loi de Wiedemann-Franz est valable – lorsque les processus de collision sont élastiques⁹. En pratique, cela signifie que le changement d'énergie de chaque électron au cours d'une collision reste petit par rapport à kT . La diffusion par les vibrations thermiques du réseau satisfait à cette condition aux hautes températures. Par ailleurs, aux basses températures, le mécanisme dominant est celui de la diffusion élastique des électrons par les impuretés. La loi de Wiedemann-Franz est donc bien vérifiée à haute et à basse température. Cependant, dans un domaine de température intermédiaire (d'une dizaine à quelques centaines de degrés Kelvin), où les collisions inélastiques sont à la fois dominantes et capables d'induire des pertes d'énergie électronique de l'ordre de quelques kT , on attend – et on observe effectivement – des écarts par rapport à cette loi.

3.5. Effet Seebeck. Effet Peltier

Les relations (3.7) fournissent un moyen d'évaluer explicitement les coefficients de transport intervenant dans les différents effets thermoélectriques.

- Effet Seebeck

En circuit ouvert, un gradient de température s'accompagne d'un gradient de potentiel électrochimique :

$$\nabla\bar{\mu} = -\frac{K_1}{K_0} \frac{1}{T} \nabla T. \quad (3.18)$$

⁸ Comme la conductivité électrique d'un semiconducteur est petite comparée à celle d'un métal, la contribution des électrons à la conductivité thermique totale y est petite par rapport à celle des phonons. De plus, le calcul ci-dessus est trop simplifié puisqu'il ne tient compte que des électrons et non des trous. Si l'on tient compte de la contribution des trous, un autre terme s'ajoute à l'expression (3.17) du nombre de Lorenz, ce qui peut expliquer la conductivité thermique élevée de certains semiconducteurs.

⁹ Voir le chapitre 14.

Le pouvoir thermoélectrique ϵ du matériau considéré est donc :

$$\epsilon = \frac{1}{eT} \frac{K_1}{K_0}. \quad (3.19)$$

Dans un métal, compte tenu de l'expression (3.14) de K_1 , on obtient :

$$\epsilon = \frac{\pi^2}{3} \frac{k}{e} kT \left. \frac{\partial \log K_0(\epsilon)}{\partial \epsilon} \right|_{\epsilon=\epsilon_F}. \quad (3.20)$$

Avec la structure de bande choisie ici, le pouvoir thermoélectrique est négatif. De manière générale, son signe dépend de la structure de bandes du métal.

- Effet Peltier

C'est l'apparition, à température uniforme, d'un flux de chaleur accompagnant un courant électrique. À température uniforme, les relations (3.7) conduisent à :

$$\begin{aligned} \mathbf{J} &= -eK_0 \nabla \bar{\mu}, \\ \mathbf{J}_Q^* &= -K_1 \nabla \bar{\mu}. \end{aligned} \quad (3.21)$$

Le coefficient Peltier Π du matériau est donc :

$$\Pi = \frac{1}{e} K_0^{-1} K_1. \quad (3.22)$$

On vérifie donc la deuxième relation de Kelvin :

$$\Pi = \epsilon T. \quad (3.23)$$

4. Transport en présence de champ magnétique : effet Hall et magnétorésistance transverse

Les propriétés de transport d'un solide peuvent être profondément modifiées par l'application d'un champ magnétique. Nous supposons ici qu'un champ électrique $\mathbf{E} = (E_x, E_y, 0)$ et un champ magnétique $\mathbf{B} = (0, 0, B)$ sont appliqués au solide. Nous considérons toujours que les porteurs de charge sont les électrons de la bande de conduction d'un métal ou d'un semiconducteur. La température et le potentiel chimique sont supposés uniformes. Le champ électrique \mathbf{E} étant perpendiculaire à \mathbf{B} , le courant \mathbf{J} est lui-même également perpendiculaire à \mathbf{B} . Au premier ordre en champ électrique, la relation entre \mathbf{J} et \mathbf{E} s'écrit

$$\mathbf{J} = \underline{\sigma} \cdot \mathbf{E}, \quad (4.1)$$

où $\underline{\sigma}$ est le tenseur de conductivité à deux dimensions. On écrit, inversement,

$$\mathbf{E} = \underline{\rho} \cdot \mathbf{J}, \quad (4.2)$$

où $\underline{\rho}$ est le tenseur de résistivité. Les composantes de $\underline{\sigma}$ comme celles de $\underline{\rho}$ dépendent de B .

4.1. Modèle de Drude. Conditions sur le champ magnétique appliqué

Lorsque le temps de collision ne dépend pas de la vitesse de l'électron, le tenseur de conductivité en présence de champ magnétique peut se calculer dans le cadre simple du modèle de Drude. La vitesse moyenne des électrons obéit à l'équation de mouvement

$$m \frac{d\langle \mathbf{v} \rangle}{dt} + m \frac{\langle \mathbf{v} \rangle}{\tau} = e\mathbf{E} + e\langle \mathbf{v} \rangle \times \mathbf{B}, \quad (4.3)$$

d'où l'on déduit le courant $\mathbf{J} = ne\langle \mathbf{v} \rangle$. En régime stationnaire, on obtient ainsi le tenseur de conductivité,

$$\underline{\sigma} = \frac{ne^2\tau}{m} \begin{pmatrix} \frac{1}{1 + \omega_c^2\tau^2} & -\frac{\omega_c\tau}{1 + \omega_c^2\tau^2} \\ \frac{\omega_c\tau}{1 + \omega_c^2\tau^2} & \frac{1}{1 + \omega_c^2\tau^2} \end{pmatrix}, \quad (4.4)$$

et le tenseur de résistivité,

$$\underline{\rho} = \frac{m}{ne^2\tau} \begin{pmatrix} 1 & \omega_c\tau \\ -\omega_c\tau & 1 \end{pmatrix}, \quad (4.5)$$

où $\omega_c = |e|B/m$ désigne la *pulsation cyclotron*¹⁰. La conductivité *longitudinale* σ_{xx} est une fonction paire du champ magnétique, tandis que la conductivité *transverse* σ_{xy} est une fonction impaire. On vérifie la relation d'Onsager en présence de champ magnétique,

$$\sigma_{xy}(\mathbf{B}) = \sigma_{yx}(-\mathbf{B}). \quad (4.6)$$

En l'absence de collisions – ce qui, dans le modèle de Drude, se traduit par τ infini – le tenseur de conductivité s'écrit simplement¹¹

$$\underline{\sigma} = \frac{ne^2}{m} \begin{pmatrix} 0 & -\frac{1}{\omega_c} \\ \frac{1}{\omega_c} & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.7)$$

Pour tenir compte de la dépendance en énergie du temps de relaxation, il est nécessaire de faire appel à l'équation de Boltzmann. Toutefois, la théorie semi-classique du transport n'est justifiée en présence d'un champ magnétique que si celui-ci n'est pas trop intense c'est-à-dire s'il satisfait à la relation $\hbar\omega_c \ll kT$. Si

¹⁰ Soumis à un champ magnétique \mathbf{B} , un électron libre décrit une hélice avec une pulsation $\omega_c = |e|B/m$, appelée *pulsation cyclotron*. Dans un cristal décrit par l'approximation de la masse effective, la masse de l'électron doit être remplacée par la masse effective dans l'expression de ω_c .

¹¹ Ceci est très différent de la situation sans champ magnétique, la conductivité $\sigma = ne^2\tau/m$ devenant infinie en l'absence de collisions.

cette condition n'est pas vérifiée, la quantification des niveaux électroniques en *niveaux de Landau* doit être prise en compte. L'équation de Boltzmann cesse alors d'être valable, et il faut utiliser une théorie purement quantique du transport¹².

La condition $\hbar\omega_c \ll kT$ étant supposée vérifiée, il est possible, à l'intérieur du modèle semi-classique, d'avoir $\omega_c\tau \gg 1$ comme $\omega_c\tau \ll 1$. Dans le premier cas, l'électron peut, entre deux collisions successives, décrire plusieurs pas de l'hélice. Le champ magnétique est alors considéré comme "fort". Dans l'autre cas, le champ magnétique est considéré comme "faible".

4.2. Fonction de distribution au premier ordre en champ électrique

L'équation de Boltzmann linéarisée par rapport au champ électrique s'écrit, dans l'approximation du temps de relaxation,

$$\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot e\mathbf{E} \left(\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}} \right) + \frac{e}{\hbar} (\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \times \mathbf{B}) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}}^{(1)} = -\frac{f_{\mathbf{k}}^{(1)}}{\tau(\epsilon_{\mathbf{k}})}. \quad (4.8)$$

Par analogie avec la solution en présence de champ électrique seul, on cherche $f_{\mathbf{k}}^{(1)}$ sous la forme¹³

$$f_{\mathbf{k}}^{(1)} = \mathbf{v} \cdot \mathbf{C}(\epsilon) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right), \quad (4.9)$$

où $\mathbf{C}(\epsilon)$ est un vecteur à déterminer. En introduisant cette forme de $f_{\mathbf{k}}^{(1)}$ dans l'équation de Boltzmann (4.8), on obtient :

$$\frac{e}{m^*} \mathbf{C} \cdot (\mathbf{v} \times \mathbf{B}) + \frac{\mathbf{C} \cdot \mathbf{v}}{\tau(\epsilon)} = e\mathbf{E} \cdot \mathbf{v}. \quad (4.10)$$

L'équation (4.10) devant être vérifiée quelle que soit la vitesse \mathbf{v} , le vecteur \mathbf{C} doit être solution de l'équation

$$\frac{e}{m^*} (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) + \frac{\mathbf{C}}{\tau(\epsilon)} = e\mathbf{E}. \quad (4.11)$$

Si l'on introduit le vecteur

$$\boldsymbol{\omega}_c = -\frac{e\mathbf{B}}{m^*}, \quad (4.12)$$

l'équation (4.11) se réécrit :

$$\boldsymbol{\omega}_c \times \mathbf{C} = \frac{\mathbf{C}}{\tau(\epsilon)} - e\mathbf{E}. \quad (4.13)$$

¹² Voir le chapitre 21.

¹³ Voir la note 2.

Pour résoudre l'équation (4.13), on multiplie, d'une part scalairement, d'autre part vectoriellement, les deux membres par $\boldsymbol{\omega}_c$. Il vient ainsi :

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\omega}_c \cdot \mathbf{C} &= e\tau(\epsilon) \boldsymbol{\omega}_c \cdot \mathbf{E}, \\ \boldsymbol{\omega}_c \times (\boldsymbol{\omega}_c \times \mathbf{C}) &= \frac{\boldsymbol{\omega}_c \times \mathbf{C}}{\tau(\epsilon)} - e\boldsymbol{\omega}_c \times \mathbf{E}.\end{aligned}\quad (4.14)$$

En utilisant la formule du double produit vectoriel, on peut réécrire la seconde des équations (4.14) sous la forme

$$(\boldsymbol{\omega}_c \cdot \mathbf{C})\boldsymbol{\omega}_c - \omega_c^2 \mathbf{C} = \frac{\boldsymbol{\omega}_c \times \mathbf{C}}{\tau(\epsilon)} - e\boldsymbol{\omega}_c \times \mathbf{E}.\quad (4.15)$$

En utilisant les expressions de $(\boldsymbol{\omega}_c \cdot \mathbf{C})$ et de $(\boldsymbol{\omega}_c \times \mathbf{C})$ déduites des formules (4.13) et (4.14), on obtient finalement

$$\mathbf{C} = \frac{e\tau(\epsilon) \mathbf{E}}{1 + \omega_c^2 \tau^2(\epsilon)} + \frac{e\tau^2(\epsilon) \boldsymbol{\omega}_c \times \mathbf{E}}{1 + \omega_c^2 \tau^2(\epsilon)} + \frac{e\tau^3(\epsilon) \boldsymbol{\omega}_c (\boldsymbol{\omega}_c \cdot \mathbf{E})}{1 + \omega_c^2 \tau^2(\epsilon)}.\quad (4.16)$$

On en déduit $f_{\mathbf{k}}^{(1)}$:

$$f_{\mathbf{k}}^{(1)} = \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \frac{e\tau^2(\epsilon)}{1 + \omega_c^2 \tau^2(\epsilon)} \left(\frac{\mathbf{E} \cdot \mathbf{v}}{\tau(\epsilon)} + (\boldsymbol{\omega}_c \times \mathbf{E}) \cdot \mathbf{v} + \tau(\epsilon) (\boldsymbol{\omega}_c \cdot \mathbf{E})(\boldsymbol{\omega}_c \cdot \mathbf{v}) \right).\quad (4.17)$$

Comme nous avons choisi \mathbf{E} perpendiculaire à \mathbf{B} , le troisième terme de l'expression ci-dessus est nul et la fonction de distribution $f_{\mathbf{k}}^{(1)}$ se réduit à :

$$f_{\mathbf{k}}^{(1)} = \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \frac{e\tau^2(\epsilon)}{1 + \omega_c^2 \tau^2(\epsilon)} \left(\frac{\mathbf{E} \cdot \mathbf{v}}{\tau(\epsilon)} + (\boldsymbol{\omega}_c \times \mathbf{E}) \cdot \mathbf{v} \right).\quad (4.18)$$

4.3. Tenseur de conductivité

En utilisant les formules (2.2) pour le courant et (4.18) pour $f_{\mathbf{k}}^{(1)}$, il vient

$$\underline{\sigma} = \frac{ne^2}{m^*} \begin{pmatrix} \left\langle \frac{\tau}{1 + \omega_c^2 \tau^2} \right\rangle & -\left\langle \frac{\omega_c \tau^2}{1 + \omega_c^2 \tau^2} \right\rangle \\ \left\langle \frac{\omega_c \tau^2}{1 + \omega_c^2 \tau^2} \right\rangle & \left\langle \frac{\tau}{1 + \omega_c^2 \tau^2} \right\rangle \end{pmatrix},\quad (4.19)$$

où la valeur moyenne a le même sens que dans l'équation (2.13).

Comme le montre la comparaison des expressions (4.4) et (4.19), l'équation de Boltzmann conduit pour $\underline{\sigma}$ à un résultat similaire à celui du modèle de Drude, mais permet de prendre en compte la dépendance en énergie du temps de relaxation.

4.4. Effet Hall

Considérons un barreau de géométrie parallélépipédique, allongé selon l'axe x . Le champ \mathbf{E} est appliqué parallèlement à l'axe x , le champ \mathbf{B} parallèlement à l'axe z (Fig. 1). La géométrie impose la condition $J_y = 0$. On en déduit qu'il existe un champ électrique E_y , appelé *champ de Hall*, induit par le champ magnétique. C'est l'*effet Hall*, découvert par E.H. Hall en 1879.

Les porteurs de charge (électrons ou trous¹⁴) sont défléchis par le champ magnétique dans la direction y . Ils tendent ainsi à s'accumuler sur les côtés de l'échantillon. Ce phénomène continue jusqu'à ce qu'une charge d'espace s'établisse de manière à compenser la déflexion magnétique.

Fig. 1. Schéma de l'expérience de Hall

Nous discuterons cet effet dans le cas des faibles champs magnétiques ($\omega_c \tau \ll 1$, τ désignant une valeur typique du temps de relaxation). Le tenseur de conductivité s'écrit alors simplement comme

$$\underline{\sigma} = \frac{nq^2}{m^*} \begin{pmatrix} \langle \tau \rangle & -\omega_c \langle \tau^2 \rangle \\ \omega_c \langle \tau^2 \rangle & \langle \tau \rangle \end{pmatrix}. \quad (4.20)$$

La valeur du champ de Hall s'obtient en écrivant que le courant J_y est nul :

$$E_y = -\operatorname{tg} \theta_H E_x, \quad \operatorname{tg} \theta_H = \omega_c \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle}. \quad (4.21)$$

L'angle θ_H défini ci-dessus est appelé l'*angle de Hall*.

¹⁴ Nous supposons qu'il existe un seul type de porteurs de charge, qui peuvent être soit des électrons de charge $q = e$, soit des trous de charge $q = -e$.

La mesure de l'effet Hall est en fait une mesure de la composante ρ_{yx} du tenseur de résistivité. Comme $J_y = 0$, on a

$$\rho_{yx} = \frac{E_y}{J_x}. \quad (4.22)$$

Il est usuel d'introduire le *coefficient de Hall* R_H , défini par

$$\rho_{yx} = R_H B. \quad (4.23)$$

On obtient pour celui-ci-ci la valeur

$$R_H = \frac{1}{nq} \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle^2}. \quad (4.24)$$

On effectue quelquefois le produit de la constante de Hall par la conductivité électrique $\sigma_{xx} = nq^2 \langle \tau \rangle / m^*$. Ce produit est appelé *mobilité de Hall*, et désigné par μ_H . Il vient

$$\mu_H = \frac{q}{m^*} \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle}. \quad (4.25)$$

On peut comparer cette mobilité de Hall à la mobilité de dérive $\mu_D = q \langle \tau \rangle / m^*$:

$$\frac{\mu_H}{\mu_D} = \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle^2}. \quad (4.26)$$

Le signe du coefficient de Hall (4.24) permet de trouver le signe des porteurs de charge, ce qui est particulièrement important en physique des semiconducteurs. Discutons séparément le cas des métaux et celui des semiconducteurs non dégénérés.

- Métaux

On a

$$\langle \tau \rangle = \tau(\epsilon_F), \quad \langle \tau^2 \rangle = \tau^2(\epsilon_F) \quad (4.27)$$

et, les porteurs de charge étant des électrons,

$$R_H = \frac{1}{ne}. \quad (4.28)$$

C'est un résultat remarquable : le coefficient de Hall ne dépend d'aucun autre paramètre du métal que la densité des porteurs.

- Semiconducteurs non dégénérés

En prenant pour dépendance en énergie du temps de relaxation la loi de puissance (2.22), on obtient

$$R_H = \frac{1}{nq} \frac{\Gamma[(5/2) + 2s] \Gamma[5/2]}{\Gamma^2[(5/2) + s]}. \quad (4.29)$$

4.5. Magnétorésistance

La force due au champ de Hall compense la force de Lorentz : le courant J_y est donc nul. Il s'agit seulement d'une compensation moyenne. En réalité, lorsqu'un champ magnétique est présent, la distribution des lignes de vitesse s'ouvre dans l'espace. La résistance parallèle à l'axe x augmente. C'est le phénomène de *magnétorésistance*¹⁵.

La magnétorésistance est un effet pair en champ magnétique. Pour le calculer, il est nécessaire de revenir à l'expression (4.18) du tenseur de conductivité, c'est-à-dire aux expressions suivantes de J_x et J_y :

$$\begin{aligned} J_x &= \frac{ne^2}{m^*} \left[\left\langle \frac{\tau}{1 + \omega_c^2 \tau^2} \right\rangle E_x - \left\langle \frac{\omega_c \tau^2}{1 + \omega_c^2 \tau^2} \right\rangle E_y \right], \\ J_y &= \frac{ne^2}{m^*} \left[\left\langle \frac{\omega_c \tau^2}{1 + \omega_c^2 \tau^2} \right\rangle E_x + \left\langle \frac{\tau}{1 + \omega_c^2 \tau^2} \right\rangle E_y \right]. \end{aligned} \quad (4.30)$$

Nous effectuerons tout d'abord le calcul de la magnétorésistance dans le cas $\omega_c \tau \ll 1$. C'est alors, à l'ordre le plus bas, un effet en B^2 . En développant les expressions (4.30) des courants au second ordre en champ magnétique, et en tenant compte de ce que, comme précédemment, $J_y = 0$, il vient :

$$J_x = \frac{ne^2}{m^*} \left[\langle \tau \rangle - \omega_c^2 \langle \tau^3 \rangle + \omega_c^2 \frac{\langle \tau^2 \rangle^2}{\langle \tau \rangle} \right] E_x. \quad (4.31)$$

La modification relative, due à la présence du champ magnétique, de la conductivité longitudinale est

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = -\omega_c^2 \frac{\langle \tau \rangle \langle \tau^3 \rangle - \langle \tau^2 \rangle^2}{\langle \tau \rangle^2}, \quad \omega_c \tau \ll 1. \quad (4.32)$$

En champ magnétique fort (*i.e.* $\omega_c \tau \gg 1$), il y a saturation de la magnétorésistance : la modification relative de la conductivité longitudinale devient indépendante du champ magnétique :

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \frac{\langle \tau^{-1} \rangle^{-1} - \langle \tau \rangle}{\langle \tau \rangle}, \quad \omega_c \tau \gg 1. \quad (4.33)$$

Notons enfin que, dans le cadre du modèle de Drude où le temps de relaxation est considéré comme constant, il n'apparaît pas de magnétorésistance.

¹⁵ Dans la géométrie considérée ici, le champ magnétique est perpendiculaire au champ électrique : la magnétorésistance est alors dite *transverse*.

Bibliographie

N.W. ASHCROFT and N.D. MERMIN, *Solid state physics*, Holt-Saunders, Philadelphia, 1976.

W. JONES and N.H. MARCH, *Theoretical solid-state physics : non-equilibrium and disorder*, Vol. 2, Dover Publications, New York, 1973.

P. KIRÉEV, *La physique des semiconducteurs*, Éditions Mir, Moscou, 1975.

B. SAPOVAL and C. HERMANN, *Physics of semiconductors*, Springer-Verlag, New-York, 1995.

R.A. SMITH, *Semiconductors*, Cambridge University Press, Cambridge, 1964.

A.C. SMITH, J.F. JANAK and R.B. ADLER, *Electronic conduction in solids*, McGraw-Hill, New York, 1967.

H. SMITH and H.H. JENSEN, *Transport phenomena*, Oxford Science Publications, Oxford, 1989.

B. SOUILLARD, G. TOULOUSE et M. VOOS, *L'effet Hall en quatre actes*, La Vie des Sciences, Comptes rendus de l'Académie des Sciences, Série Générale **1**, 321 (1984).

P.Y. YU and M. CARDONA, *Fundamentals of semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin, 1996.

J.M. ZIMAN, *Electrons and phonons*, Clarendon Press, Oxford, 1960.

J.M. ZIMAN, *Principles of the theory of solids*, Cambridge University Press, 1972.

14. Processus de diffusion des électrons

1. Diffusion des électrons par les impuretés

Nous considérons, ici encore, les électrons d'une seule bande, décrite dans l'approximation de la masse effective, le tenseur de masse effective étant supposé diagonal et isotrope.

L'intégrale de collision de l'équation de Boltzmann pour des collisions élastiques, telles que les collisions sur des impuretés, est de la forme¹

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll.}} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int W_{\mathbf{k}',\mathbf{k}}(f_{\mathbf{k}'} - f_{\mathbf{k}}) d\mathbf{k}', \quad (1.1)$$

où V est le volume de l'échantillon considéré. Dans l'expression (1.1), $W_{\mathbf{k}',\mathbf{k}}$ est la probabilité par unité de temps pour que se produise une transition de l'état $|\mathbf{k}\rangle$ à l'état $|\mathbf{k}'\rangle$.

Si la distribution des électrons s'écarte peu d'une distribution d'équilibre local $f^{(0)}(\epsilon_{\mathbf{k}})$, on cherche la solution de l'équation de Boltzmann sous la forme $f_{\mathbf{k}} = f^{(0)}(\epsilon_{\mathbf{k}}) + f_{\mathbf{k}}^{(1)}$, avec $f_{\mathbf{k}}^{(1)} \ll f^{(0)}(\epsilon_{\mathbf{k}})$, et l'on écrit

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll.}} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int W_{\mathbf{k}',\mathbf{k}}(f_{\mathbf{k}'}^{(1)} - f_{\mathbf{k}}^{(1)}) d\mathbf{k}'. \quad (1.2)$$

Si l'on suppose que $(\partial f/\partial t)_{\text{coll.}}$ peut s'exprimer à l'aide d'un temps de relaxation comme

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll.}} = -\frac{f_{\mathbf{k}} - f^{(0)}(\epsilon_{\mathbf{k}})}{\tau(\mathbf{k})} = -\frac{f_{\mathbf{k}}^{(1)}}{\tau(\mathbf{k})}, \quad (1.3)$$

il vient pour l'inverse de celui-ci l'expression

$$\frac{1}{\tau(\mathbf{k})} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int W_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} \left[1 - \frac{f_{\mathbf{k}'}^{(1)}}{f_{\mathbf{k}}^{(1)}}\right] d\mathbf{k}'. \quad (1.4)$$

Cette expression de $1/\tau(\mathbf{k})$ est cependant assez compliquée, puisqu'elle dépend de la solution – à déterminer – de l'équation de Boltzmann.

¹ Voir le chapitre 12.

Si la seule perturbation présente est due à un champ électrique \mathbf{E} , l'équation de Boltzmann linéarisée par rapport à celui-ci s'écrit simplement

$$(\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot e\mathbf{E}) \left(\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}} \right) = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll.}}, \quad (1.5)$$

où $f_0(\epsilon_{\mathbf{k}})$ est la distribution de Fermi-Dirac. La distribution $f_{\mathbf{k}}^{(1)}$ prend alors la forme

$$f_{\mathbf{k}}^{(1)} = e\tau(\mathbf{k})(\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{E}) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}} \right). \quad (1.6)$$

On fait ici l'hypothèse – qui sera vérifiée par la suite – que le temps de relaxation $\tau(\mathbf{k})$ ne dépend que de l'énergie $\epsilon_{\mathbf{k}}$. Comme les collisions sont élastiques, ceci entraîne $\tau(\mathbf{k}) = \tau(\mathbf{k}')$. On a donc, comme $\mathbf{v}_{\mathbf{k}} = \hbar\mathbf{k}/m^*$,

$$1 - \frac{f_{\mathbf{k}'}^{(1)}}{f_{\mathbf{k}}^{(1)}} = 1 - \frac{\mathbf{k}' \cdot \mathbf{E}}{\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}}. \quad (1.7)$$

L'inverse du temps de relaxation est alors donné par l'intégrale

$$\frac{1}{\tau(\mathbf{k})} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int W_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} \left[1 - \frac{\mathbf{k}' \cdot \mathbf{E}}{\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}} \right] d\mathbf{k}', \quad (1.8)$$

dans laquelle la solution de l'équation de Boltzmann n'apparaît plus.

Les collisions étant élastiques, la diffusion fait passer l'électron d'un état décrit par un vecteur d'onde \mathbf{k} situé sur une certaine surface d'énergie constante à un état décrit par un vecteur d'onde \mathbf{k}' situé sur la même surface. Prenons la direction du vecteur \mathbf{k} comme axe polaire z et choisissons l'axe x de manière à ce que le champ \mathbf{E} soit contenu dans le plan xOz (Fig. 1).

Fig. 1. Schéma des vecteurs d'onde correspondant à une interaction électron-impureté en présence d'un champ électrique

On a

$$\begin{aligned} \mathbf{k} \cdot \mathbf{E} &= |\mathbf{k}| |\mathbf{E}| \cos \alpha, \\ \mathbf{k}' \cdot \mathbf{E} &= |\mathbf{k}'| |\mathbf{E}| (\cos \alpha \cos \theta + \sin \alpha \sin \theta \cos \phi), \end{aligned} \quad (1.9)$$

et, par suite,

$$\frac{\mathbf{k}' \cdot \mathbf{E}}{\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}} = \cos \theta + \operatorname{tg} \alpha \sin \theta \cos \phi. \quad (1.10)$$

Si la probabilité de transition par unité de temps $W_{\mathbf{k}', \mathbf{k}}$ ne dépend que de l'angle θ entre les vecteurs \mathbf{k} et \mathbf{k}' et non de leurs orientations absolues dans le cristal, l'inverse du temps de relaxation est donné par une intégrale sur la surface d'énergie constante $\epsilon_{\mathbf{k}}$. L'expression de $1/\tau(\mathbf{k})$ fait alors intervenir la section efficace de diffusion. À l'approximation de Born, la probabilité de transition par unité de temps s'obtient par la règle d'or de Fermi et l'on a, puisque le processus de diffusion est élastique,

$$W_{\mathbf{k}', \mathbf{k}} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \mathbf{k}' | V_i | \mathbf{k} \rangle|^2 \delta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}'}), \quad (1.11)$$

où V_i désigne le potentiel perturbateur. La section efficace différentielle de diffusion correspondante, qui ne dépend que de θ , est

$$\sigma(\theta) = \frac{m^{*2} V^2}{4\pi^2 \hbar^4} |\langle \mathbf{k}' | V_i | \mathbf{k} \rangle|^2. \quad (1.12)$$

En utilisant l'expression ci-dessus de $\sigma(\theta)$, on obtient pour la probabilité de transition par unité de temps l'expression :

$$W_{\mathbf{k}', \mathbf{k}} = \frac{(2\pi)^3}{V^2} \frac{\hbar}{m^* k} \delta(k - k') \sigma(\theta). \quad (1.13)$$

L'inverse du temps de relaxation s'écrit donc :

$$\frac{1}{\tau(k)} = \frac{v}{V} \int \sigma(\theta) (1 - \cos \theta - \operatorname{tg} \alpha \sin \theta \cos \phi) d\Omega, \quad v = \frac{\hbar k}{m^*}. \quad (1.14)$$

Seul le terme en $1 - \cos \theta$ donnant une contribution non nulle à l'intégrale, il vient finalement :

$$\frac{1}{\tau(k)} = \frac{v}{V} \int \sigma(\theta) (1 - \cos \theta) d\Omega. \quad (1.15)$$

En réalité, il n'y pas une impureté unique, mais une concentration n_i d'impuretés (n_i est le nombre de centres diffuseurs par unité de volume du cristal). Si celles-ci sont réparties au hasard, l'inverse du temps de relaxation est donné par²

$$\boxed{\frac{1}{\tau(k)} = n_i v \int \sigma(\theta) (1 - \cos \theta) d\Omega,} \quad (1.16)$$

² Cette expression est à rapprocher de la valeur typique de l'inverse du temps de collision dans un gaz classique dilué, $1/\tau \sim n \sigma_{\text{tot}} v$, où n est la densité du gaz, $\sigma_{\text{tot}} = \int \sigma(\theta) d\Omega$ la section efficace totale de collision et v une vitesse moléculaire typique.

résultat obtenu en effectuant une moyenne sur la position des impuretés, réparties aléatoirement dans l'échantillon.

Nous allons maintenant donner les expressions de $\sigma(\theta)$ et de $\tau(k)$ dans un semiconducteur et dans un métal.

1.1. Temps de relaxation électron-impureté dans les semiconducteurs

Les impuretés dans un semiconducteur peuvent être neutres ou ionisées selon la température. Prenons l'exemple d'un semiconducteur de type n . Aux températures suffisamment basses, les impuretés dans un tel semiconducteur sont neutres, puisque les niveaux donneurs sont occupés. Lorsque kT devient comparable à la différence d'énergie entre les niveaux d'impuretés et le bas de la bande de conduction, les donneurs s'ionisent en perdant leurs électrons au profit de cette dernière.

• Diffusion par des impuretés ionisées

S'il y a peu de porteurs libres, on peut négliger l'effet d'écran. L'énergie potentielle d'interaction électron-impureté est alors

$$V_i(\mathbf{r}) = \pm \frac{Ze^2}{\epsilon_d} \frac{1}{r}, \quad (1.17)$$

où ϵ_d est la constante diélectrique du semiconducteur et $\pm Ze$ la charge de l'impureté.

La section efficace différentielle $\sigma(\theta)$ se calcule à partir de la formule (1.12), dans laquelle il faut considérer le potentiel coulombien (1.17) comme limite d'un potentiel coulombien écranté³ de portée (longueur d'écran) infinie. Tous calculs faits, le résultat pour $\sigma(\theta)$ est identique à la formule classique de Rutherford,

$$\sigma(\theta) = \frac{R^2}{\left[2 \sin^2 \frac{\theta}{2}\right]^2}, \quad (1.18)$$

dans laquelle

$$R = Ze^2 / \epsilon_d m^* v^2 \quad (1.19)$$

représente une longueur liée au paramètre d'impact b . On a

$$b = R \cotg \frac{\theta}{2}. \quad (1.20)$$

Comme le montre la formule (1.18), la diffusion par des impuretés ionisées est très anisotrope. L'intégrale angulaire intervenant dans le calcul du temps de relaxation,

$$\int_0^\pi \frac{1 - \cos \theta}{\sin^4 \frac{\theta}{2}} \sin \theta d\theta, \quad (1.21)$$

³ Voir la formule (1.27).

diverge à cause des petites valeurs de θ . La limite $\theta \rightarrow 0$ correspond à un paramètre d'impact très grand. Cependant, dans un solide, il n'est pas nécessaire de considérer des paramètres d'impact allant jusqu'à l'infini, puisqu'il existe une limite supérieure naturelle $b_m = 1/2n_i^{1/3}$ de cette quantité⁴, limite à laquelle correspond une limite inférieure $\theta_{\min.}$ de l'angle de déviation θ :

$$\operatorname{tg} \frac{\theta_{\min.}}{2} = \frac{R}{b_m}. \quad (1.22)$$

On doit donc, pour calculer $1/\tau(k)$, effectuer l'intégrale :

$$\frac{1}{\tau(k)} = n_i v 2\pi \frac{R^2}{4} \int_{\theta_{\min.}}^{\pi} \frac{1 - \cos \theta}{\sin^4 \frac{\theta}{2}} \sin \theta d\theta. \quad (1.23)$$

On a :

$$\int_{\theta_{\min.}}^{\pi} \frac{1 - \cos \theta}{\sin^4 \frac{\theta}{2}} \sin \theta d\theta = -8 \log \sin \frac{\theta_{\min.}}{2} = 4 \log \left[1 + \cotg^2 \frac{\theta_{\min.}}{2} \right]. \quad (1.24)$$

Il vient finalement, compte tenu de la formule (1.22) :

$$\frac{1}{\tau(k)} = 2\pi n_i R^2 v \log \left[1 + \left(\frac{b_m}{R} \right)^2 \right]. \quad (1.25)$$

Ce résultat a été établi par E. Conwell et V. Weisskopf en 1950. Il montre, en revenant à l'expression (1.19) de R , que le temps de relaxation pour la diffusion par des impuretés ionisées varie comme le cube de la vitesse de l'électron, soit, en termes d'énergie,

$$\tau(\epsilon) = \text{Cste. } \epsilon^{3/2}. \quad (1.26)$$

Le processus de relaxation est donc d'autant plus long que l'énergie ϵ des porteurs de charge est grande.

- *Diffusion par des impuretés "neutres"*

Pour simplifier, nous nous limitons ici au cas de la diffusion par une impureté ionisée très fortement écrantée. Lorsque l'effet d'écran est pris en compte, l'énergie potentielle d'interaction électron-impureté est de la forme

$$V_i(\mathbf{r}) = \pm \frac{Ze^2}{\epsilon_d} \frac{e^{-k_0 r}}{r}, \quad (1.27)$$

⁴ Cette limite est égale à la moitié de la distance typique entre deux impuretés.

où k_0 est l'inverse de la longueur d'écran⁵.

La section efficace différentielle correspondante est donnée par l'expression

$$\sigma(\theta) = 4 \left(\frac{Ze^2 m^*}{\epsilon_d \hbar^2} \right)^2 \frac{1}{[k_0^2 + K^2]^2}, \quad (1.28)$$

dans laquelle $\mathbf{K} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$ représente le changement de vecteur d'onde au cours du processus de diffusion. Celui-ci étant élastique, $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$, et on a

$$|\mathbf{K}| = 2|\mathbf{k}| \sin \frac{\theta}{2}. \quad (1.29)$$

La formule (1.28) se réécrit donc sous la forme

$$\sigma(\theta) = 4 \left(\frac{Ze^2 m^*}{\epsilon_d \hbar^2} \right)^2 \frac{1}{\left[k_0^2 + 4k^2 \sin^2 \frac{\theta}{2} \right]^2}. \quad (1.30)$$

Si la vitesse des électrons n'est pas trop grande, on peut négliger k^2 devant k_0^2 dans la formule ci-dessus. La diffusion est alors isotrope ($\sigma(\theta)$ ne dépend pas de θ). L'inverse du temps de relaxation est simplement donné par

$$\frac{1}{\tau(k)} = n_i v \sigma_{\text{tot.}}, \quad (1.31)$$

où $\sigma_{\text{tot.}}$ est la section efficace totale, indépendante de la vitesse de l'électron. Le temps de relaxation varie dans ce cas en raison inverse de la vitesse de l'électron, soit, en termes d'énergie,

$$\tau = \text{Cste.} \epsilon^{-1/2}. \quad (1.32)$$

1.2. Temps de relaxation électron-impureté dans les métaux

Le potentiel de l'impureté est écranté par les électrons de conduction du métal. L'énergie potentielle d'interaction électron-impureté est donnée par la formule (1.27), dans laquelle la longueur d'écran k_0^{-1} est évaluée à l'aide de l'expression de Thomas-Fermi⁶.

⁵ L'écrantage d'une impureté chargée dans un semiconducteur est dû au gaz, de densité n , de porteurs de charge. Pour un gaz d'électrons non dégénéré, la longueur d'écran est donnée par l'expression de Debye-Hückel $k_0^{-1} = (kT/4\pi n e^2)^{1/2}$.

⁶ L'expression de Thomas-Fermi de la longueur d'écran est $k_0^{-1} = (\epsilon_F/6\pi n e^2)^{1/2}$, où ϵ_F désigne le niveau de Fermi.

La section efficace différentielle correspondante est encore donnée par la formule (1.28), dans laquelle Z représente la différence de valence entre l'ion d'impureté et un ion ordinaire du réseau. En effet, l'ion d'impureté est “habillé” avec le nombre moyen d'électrons par atome du métal, et donc porte une charge effective Ze , avec la définition de Z qui vient d'être donnée. On peut ensuite calculer l'inverse du temps de relaxation et la contribution correspondante à la résistivité du métal⁷. Pour calculer $1/\tau(k)$ on doit effectuer l'intégrale

$$\frac{1}{\tau(k)} = n_i v 2\pi \times 4 \left(\frac{Ze^2 m^*}{\hbar^2} \right)^2 \int_0^\pi \frac{1 - \cos \theta}{\left[k_0^2 + 4k^2 \sin^2 \frac{\theta}{2} \right]^2} \sin \theta d\theta. \quad (1.33)$$

La résistivité du métal étant donnée par $\rho = m^*/ne^2\tau(\epsilon_F)$, il suffit de calculer le temps de relaxation au niveau de Fermi. L'expression (1.33) de l'inverse du temps de relaxation montre que la résistivité résiduelle est proportionnelle à Z^2 . Compte tenu des contributions éventuelles d'autres types d'impuretés, on obtient pour la résistivité une expression de la forme

$$\rho \sim a + bZ^2, \quad (1.34)$$

dans laquelle les coefficients a et b sont constants pour un métal donné et des impuretés appartenant à une rangée donnée de la table périodique. Cette expression est connue sous le nom de *règle de Linde*.

En réalité, ce calcul surestime les sections efficaces de diffusion, et donc la résistivité. Le potentiel d'interaction électron-impureté dans un métal n'est en effet pas suffisamment faible pour que l'approximation de Born soit valable. Il est nécessaire d'effectuer une analyse plus soignée, notamment lorsqu'il s'agit d'expliquer la résistivité des alliages métalliques. On utilise alors la *méthode des déphasages* due à J. Friedel (1954).

2. Diffusion des électrons par les phonons

La diffusion inélastique des électrons par les phonons conduit à une dépendance en température de la conductivité électrique. Nous nous bornerons ici à donner quelques résultats élémentaires concernant la structure du hamiltonien d'interaction électron-phonon, ainsi qu'une estimation du temps de relaxation dans le cas de l'interaction électron-phonon acoustique dans la limite des grandes longueurs d'onde.

⁷ Cette contribution est appelée *résistivité résiduelle*, car c'est la seule qui subsiste à basse température, lorsque la diffusion par les phonons est devenue négligeable.

2.1. Hamiltonien d'interaction électron-phonon

On suppose pour simplifier qu'il y a un seul atome par maille élémentaire. Si l'on désigne par \mathbf{R}_n la position instantanée de l'ion n , par \mathbf{R}_n^0 la position d'équilibre de ce même ion, et par \mathbf{r}_i la position de l'électron i , le hamiltonien d'interaction électrons-ions est de la forme

$$H_{\text{él.-ion}} = \sum_{i,n} V(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n). \quad (2.1)$$

Introduisons la transformée de Fourier⁸ du potentiel $V(\mathbf{r})$,

$$V(\mathbf{q}) = \int e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} V(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.2)$$

Inversement, on a :

$$V(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} V(\mathbf{q}). \quad (2.3)$$

On peut écrire :

$$H_{\text{él.-ion}} = \frac{1}{V} \sum_{i,n,\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n)} V(\mathbf{q}). \quad (2.4)$$

Introduisons aussi l'opérateur densité électronique au point \mathbf{r} ,

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \quad (2.5)$$

et sa transformée de Fourier

$$n(\mathbf{q}) = \sum_i e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_i}. \quad (2.6)$$

L'expression (2.4) du hamiltonien d'interaction électrons-ions peut se réécrire

$$H_{\text{él.-ion}} = \frac{1}{V} \sum_{n,\mathbf{q}} n(-\mathbf{q}) V(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_n}. \quad (2.7)$$

Posons

$$\mathbf{R}_n = \mathbf{R}_n^0 + \delta\mathbf{R}_n. \quad (2.8)$$

Si les déplacements $\delta\mathbf{R}_n$ des ions par rapport à leurs positions d'équilibre restent petits, on peut écrire, de manière approchée,

$$e^{-i\mathbf{q}\cdot\delta\mathbf{R}_n} \simeq 1 - i\mathbf{q}\cdot\delta\mathbf{R}_n, \quad (2.9)$$

⁸ Pour simplifier, nous gardons la même notation pour une grandeur $A(\mathbf{r})$ et pour sa transformée de Fourier $A(\mathbf{q})$.

ce qui conduit à l'expression suivante approchée de $H_{\text{él.-ion}}$:

$$H_{\text{él.-ion}} = \frac{1}{V} \sum_{n,\mathbf{q}} n(-\mathbf{q}) V(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_n^0} - \frac{i}{V} \sum_{n,\mathbf{q}} n(-\mathbf{q}) V(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_n^0} \mathbf{q}\cdot\delta\mathbf{R}_n. \quad (2.10)$$

Le second terme de cette expression est le hamiltonien d'interaction électron-phonon $H_{\text{él-ph}}$.

Il est usuel d'écrire les déplacements des ions par rapport à leurs positions d'équilibre à l'aide des opérateurs création et annihilation de phonons :

$$\delta\mathbf{R}_n = \frac{1}{\sqrt{NM}} \sum_{\mathbf{q}'} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{\mathbf{q}'}}} \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{q}'} (a_{-\mathbf{q}'}^\dagger + a_{\mathbf{q}'}) e^{i\mathbf{q}'\cdot\mathbf{R}_n^0}. \quad (2.11)$$

Dans l'expression ci-dessus, N désigne le nombre d'atomes dans l'échantillon, M la masse de l'un de ces atomes, tandis que $\omega_{\mathbf{q}'}$ et $\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{q}'}$ sont la fréquence angulaire et le vecteur polarisation du mode de phonons considéré⁹. On a la relation

$$\sum_n e^{i(\mathbf{q}'-\mathbf{q})\cdot\mathbf{R}_n^0} = N\delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}'+\mathbf{K}}, \quad (2.12)$$

où \mathbf{K} désigne un vecteur du réseau réciproque. Les processus de diffusion électron-phonon pour lesquels $\mathbf{K} = 0$ sont appelés *processus normaux*, tandis que ceux pour lesquels $\mathbf{K} \neq 0$ sont appelés *processus Umklapp*.

Nous nous limitons ici pour simplifier au cas des processus normaux¹⁰ ($\mathbf{K} = 0$). Les seuls modes à considérer dans l'expression de $H_{\text{él-ph}}$ sont alors les modes longitudinaux pour lesquels $\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{q}}$ est parallèle à \mathbf{q} . On a :

$$H_{\text{él-ph}} = -\frac{i}{V} \sqrt{\frac{N}{M}} \sum_{\mathbf{q}} n(-\mathbf{q}) V(\mathbf{q}) \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{\mathbf{q}}}} \mathbf{q} (a_{-\mathbf{q}}^\dagger + a_{\mathbf{q}}). \quad (2.13)$$

En introduisant les opérateurs champs électroniques $\psi(\mathbf{r})$ et $\psi^\dagger(\mathbf{r})$, on peut réécrire la densité électronique $n(\mathbf{r})$ sous la forme

$$n(\mathbf{r}) = \psi^\dagger(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}). \quad (2.14)$$

⁹ Une expression plus complète devrait faire apparaître les indices des branches de dispersion. Par ailleurs, les vecteurs polarisation $\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{q}}$ sont supposés, soit parallèles à \mathbf{q} (modes longitudinaux), soit perpendiculaires à \mathbf{q} (modes transverses). Ceci n'est strictement valable que lorsque le vecteur \mathbf{q} pointe le long de certaines directions de symétrie du cristal.

¹⁰ Les processus Umklapp, dont l'effet est beaucoup plus difficile à calculer, jouent cependant un rôle important. Néanmoins, ils ne modifient pas qualitativement la dépendance en température de la résistivité des métaux normaux (non supraconducteurs).

À l'aide des opérateurs création et annihilation électroniques, $\psi(\mathbf{r})$ et $\psi^\dagger(\mathbf{r})$ s'écrivent :

$$\begin{aligned}\psi^\dagger(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{k}_1} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{-i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}} C_{\mathbf{k}_1}^\dagger \\ \psi(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{k}_2} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}} C_{\mathbf{k}_2}.\end{aligned}\tag{2.15}$$

La transformée de Fourier $n(-\mathbf{q})$ de la densité électronique,

$$n(-\mathbf{q}) = \int \psi^\dagger(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r},\tag{2.16}$$

s'écrit donc

$$n(-\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} C_{\mathbf{k}_1}^\dagger C_{\mathbf{k}_2} \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2} = \sum_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k} + \mathbf{q}}^\dagger C_{\mathbf{k}}.\tag{2.17}$$

Finalement, on a :

$$H_{\text{él-ph}} = -i \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{q}} (a_{-\mathbf{q}}^\dagger + a_{\mathbf{q}}) C_{\mathbf{k} + \mathbf{q}}^\dagger C_{\mathbf{k}}, \quad \gamma_{\mathbf{q}} = \frac{1}{V} \sqrt{\frac{N\hbar}{2M\omega_{\mathbf{q}}}} qV(\mathbf{q}).$$

(2.18)

Le hamiltonien d'interaction électron-phonon $H_{\text{él-ph}}$ se présente comme la somme de deux termes, le premier correspondant à la création d'un phonon de vecteur d'onde $-\mathbf{q}$ et le second à l'annihilation d'un phonon de vecteur d'onde \mathbf{q} .

Lorsque $q \rightarrow 0$, $V(\mathbf{q})$ tend vers une constante. Par exemple, si l'on prend pour potentiel d'interaction électron-ion le potentiel coulombien écranté $e^{-k_0 r}/r$, dont la transformée de Fourier est $4\pi/(q^2 + k_0^2)$, $V(\mathbf{q})$ tend vers $4\pi/k_0^2$ lorsque $q \rightarrow 0$. Par suite, pour les modes de phonons acoustiques, comme $\omega_{\mathbf{q}} \sim cq$, où c désigne la vitesse du son, on a

$$\gamma_{\mathbf{q}} \sim \sqrt{q}, \quad q \rightarrow 0.\tag{2.19}$$

2.2. Temps de relaxation électron-phonon acoustique

Les collisions des électrons avec les phonons acoustiques de grande longueur d'onde sont quasi-élastiques, ce qui permet de simplifier le calcul du temps de relaxation. Nous allons donner ici une estimation du temps de relaxation lié au "terme sortant" de l'équation de Boltzmann, défini à partir de la formule (1.4) en ne retenant dans le membre de droite que le premier terme, avec $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{q}$, soit

$$\frac{1}{\tau(\mathbf{k})} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int W_{\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k}} d\mathbf{q}.\tag{2.20}$$

La probabilité de transition par unité de temps entre les états électroniques de vecteur d'onde \mathbf{k} et $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ est donnée par la règle d'or de Fermi,

$$W_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k}} = \frac{2\pi}{\hbar} \left\{ |\gamma_{\mathbf{q}}|^2 |\langle N_{-\mathbf{q}} + 1 | a_{-\mathbf{q}}^\dagger | N_{-\mathbf{q}} \rangle|^2 \delta(\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{k}} + \hbar\omega_{\mathbf{q}}) + |\gamma_{\mathbf{q}}|^2 |\langle N_{\mathbf{q}} - 1 | a_{\mathbf{q}} | N_{\mathbf{q}} \rangle|^2 \delta(\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_{\mathbf{q}}) \right\}, \quad (2.21)$$

où $|N_{\mathbf{q}}\rangle$ désigne l'état à N phonons dans le mode de vecteur d'onde \mathbf{q} . Dans l'expression (2.21), le premier terme correspond à la création d'un phonon de vecteur d'onde $-\mathbf{q}$ et le second à l'annihilation d'un phonon de vecteur d'onde \mathbf{q} . Désignons par¹¹

$$\bar{N}_{\mathbf{q}} = (e^{\hbar\omega_{\mathbf{q}}/k_B T} - 1)^{-1} \quad (2.22)$$

le nombre moyen d'occupation du mode \mathbf{q} (et aussi du mode $-\mathbf{q}$). Si $\bar{N}_{\mathbf{q}} \gg 1$, on peut confondre $\bar{N}_{\mathbf{q}} + 1$ et $\bar{N}_{\mathbf{q}}$. Comme les collisions sont quasi-élastiques, il vient approximativement, θ désignant l'angle de diffusion (Fig. 2),

$$\frac{1}{\tau(k)} \sim \sum_{\mathbf{q}} (1 - \cos \theta) \frac{4\pi}{\hbar} |\gamma_{\mathbf{q}}|^2 \bar{N}_{\mathbf{q}} \delta(\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{k}}). \quad (2.23)$$

Fig. 2. Schéma des vecteurs d'onde correspondant à une interaction électron-phonon

En tenant compte de ce que \mathbf{k} et $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ ont le même module, on vérifie facilement que $1 - \cos \theta = 2 \cos^2 \alpha$ (Fig. 2). Il vient

$$\frac{1}{\tau(k)} \sim \frac{4\pi}{\hbar} \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^\infty q^2 dq \int_0^\pi 2\pi \sin \alpha d\alpha 2 \cos^2 \alpha |\gamma_{\mathbf{q}}|^2 \bar{N}_{\mathbf{q}} \delta(\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{k}}), \quad (2.24)$$

¹¹ Afin d'éviter toute confusion avec le vecteur d'onde k de l'électron, nous désignons ici par k_B la constante de Boltzmann (au lieu de la notation habituelle plus simple k).

soit, en utilisant la relation

$$\delta(\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{k}}) = \frac{m^*}{kq\hbar^2} \delta(\cos \alpha + \frac{q}{2k}), \quad (2.25)$$

$$\frac{1}{\tau(k)} \sim \frac{\pi}{\hbar} \frac{V}{8\pi^3} \int_0^\infty \frac{2\pi q^2 m^*}{kq\hbar^2} dq \int_0^\pi 2 \sin \alpha \cos^2 \alpha |\gamma_{\mathbf{q}}|^2 \overline{N}_{\mathbf{q}} \delta(\cos \alpha + \frac{q}{2k}) d\alpha. \quad (2.26)$$

On vérifie, en posant $\cos \alpha = u$, que l'intégrale angulaire ne fournit une contribution non nulle que si $q/2k < 1$. Il vient alors

$$\frac{1}{\tau(k)} \sim \frac{4\pi}{\hbar} \frac{V}{8\pi^3} 2\pi \frac{m^*}{\hbar^2 k} \int_0^{2k} 2q |\gamma_{\mathbf{q}}|^2 \overline{N}_{\mathbf{q}} \left(\frac{q}{2k}\right)^2 dq, \quad (2.27)$$

soit

$$\frac{1}{\tau(k)} \sim \frac{m^* V}{2\pi \hbar^3 k^3} \int_0^{2k} q^3 |\gamma_{\mathbf{q}}|^2 \overline{N}_{\mathbf{q}} dq. \quad (2.28)$$

En choisissant comme variable d'intégration $x = \hbar\omega_{\mathbf{q}}/k_B T = \hbar s q/k_B T$, et en posant

$$|\gamma_{\mathbf{q}}|^2 = A^2 q, \quad q \rightarrow 0, \quad (2.29)$$

on obtient finalement pour l'inverse du temps de relaxation lié au terme sortant de l'équation de Boltzmann l'estimation suivante :

$$\frac{1}{\tau(k)} \sim \frac{m^* V}{2\pi \hbar^3 k^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar c}\right)^5 A^2 \int_0^{2\hbar k c/k_B T} x^4 \overline{N}(x) dx. \quad (2.30)$$

2.3. Résistivité des métaux normaux

La résistivité des métaux normaux (non supraconducteurs) étant gouvernée par le temps de relaxation au niveau de Fermi, il est intéressant de discuter la façon dont ce temps dépend de la température. Cette discussion est basée sur la remarque suivante : dans un métal, $k \simeq k_F$, et la borne supérieure de l'intégrale dans la formule (2.30) pour l'inverse du temps de relaxation est du même ordre de grandeur que le rapport Θ_D/T , où Θ_D est la température de Debye du métal, définie ici par $k_B \Theta_D = \hbar c k_F$. Il existe principalement deux régimes.

- À basse température ($T \ll \Theta_D$), la borne supérieure de l'intégrale dans la formule (2.30) est très supérieure à 1 et l'on peut étendre l'intégrale jusqu'à l'infini. Elle devient alors une simple intégrale numérique. Toute la dépendance en température de l'inverse du temps de relaxation vient du préfacteur en T^5 .

- À haute température ($T \gg \Theta_D$), les valeurs de x mises en jeu dans l'intégrale de la formule (2.30) étant petites devant 1, la fonction $\overline{N}(x)$ se comporte comme $1/x$, et l'intégrand comme x^3 . L'intégration de x^3 jusqu'à une borne inversement proportionnelle à la température introduit un facteur en T^{-4} . L'inverse du temps de relaxation varie alors comme T .

C'est ainsi que l'on observe deux régimes dans la dépendance en température de la résistivité des métaux normaux : la résistivité croît d'abord en suivant une loi en T^5 , connue sous le nom de *loi de Bloch*, à basse température, puis une loi en T à haute température.

Bibliographie

- N.W. ASHCROFT and N.D. MERMIN, *Solid state physics*, Holt-Saunders, Philadelphia, 1976.
- C. COHEN-TANNOUJJI, B. DIU et F. LALOË, *Mécanique quantique*, Tome 2, Hermann, Paris, 1993.
- W. JONES and N.H. MARCH, *Theoretical solid-state physics : non-equilibrium and disorder*, Volume 2, Dover Publications, New York, 1973.
- P. KIRÉEV, *La physique des semiconducteurs*, Éditions Mir, Moscou, 1975.
- B. SAPOVAL and C. HERMANN, *Physics of semiconductors*, Springer-Verlag, New-York, 1995.
- R.A. SMITH, *Semiconductors*, Cambridge University Press, Cambridge, 1964.
- A.C. SMITH, J.F. JANAK and R.B. ADLER, *Electronic conduction in solids*, McGraw-Hill, New York, 1967.
- H. SMITH and H.H. JENSEN, *Transport phenomena*, Oxford Science Publications, Oxford, 1989.
- P.Y. YU and M. CARDONA, *Fundamentals of semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin, 1996.
- J.M. ZIMAN, *Electrons and phonons*, Clarendon Press, Oxford, 1960.
- J.M. ZIMAN, *Principles of the theory of solids*, Cambridge University Press, 1972.

15. Introduction aux fonctions de réponse

1. Fonction de réponse

Nous considérons ici un système physique, à l'équilibre thermodynamique en l'absence de champ extérieur, et que l'on soumet à un tel champ. Ce champ, noté $a(t)$, est pour le moment supposé homogène, c'est-à-dire spatialement uniforme.

Le hamiltonien, indépendant du temps, du système non perturbé, est désigné par H_0 . La perturbation est décrite par le hamiltonien

$$H_1(t) = -a(t) A. \quad (1.1)$$

Le champ extérieur appliqué $a(t)$ est donc couplé à une grandeur conjuguée¹ A , représentée par un opérateur. Par exemple, dans le cas d'une perturbation par un champ électrique, l'opérateur pertinent est la polarisation ; dans le cas d'une perturbation par un champ magnétique, l'opérateur pertinent est l'aimantation.

De manière générale, dire que l'on cherche à connaître la *réponse* d'une grandeur B au champ conjugué de la grandeur A signifie que l'on cherche à calculer à chaque instant la modification $\delta\langle B(t)\rangle_a$ due au champ appliqué de la moyenne de B . Pour simplifier, nous supposons ici que la grandeur B est *centrée*, c'est-à-dire que sa moyenne à l'équilibre thermodynamique est nulle, ce qui permet d'identifier $\delta\langle B(t)\rangle_a$ et $\langle B(t)\rangle_a$. Dans le domaine linéaire, la moyenne hors d'équilibre de B peut alors s'écrire, en toute généralité,

$$\langle B(t)\rangle_a = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\chi}_{BA}(t, t') a(t') dt', \quad (1.2)$$

où la quantité réelle $\tilde{\chi}_{BA}(t, t')$ est une *fonction de réponse linéaire*. Elle ne dépend que des propriétés du système non perturbé.

Clairement, une modification du champ appliqué à l'instant t' ne peut conduire à une modification de $\langle B(t)\rangle_a$ qu'à des instants $t > t'$. Autrement dit, la fonction de réponse $\tilde{\chi}_{BA}(t, t')$ est *causale*² : elle ne peut être non nulle que pour

¹ Le mot *conjugué* est utilisé ici au sens de la thermodynamique.

² Le *principe de causalité* est un principe physique communément admis : l'effet doit être postérieur dans le temps à la cause qui l'a produit.

$t > t'$. La borne supérieure effective de l'intégrale sur t' de la formule (1.2) est donc t .

Par ailleurs, le système non perturbé étant à l'équilibre et décrit par un hamiltonien indépendant du temps, la fonction de réponse linéaire $\tilde{\chi}_{BA}(t, t')$ ne dépend pas séparément des deux arguments t et t' , mais seulement de la différence $t - t'$. La fonction de réponse possède la propriété d'*invariance par translation dans le temps*³.

Si le champ $a(t)$ est une impulsion en fonction delta $a(t) = a \delta(t)$, on a :

$$\langle B(t) \rangle_a = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\chi}_{BA}(t - t') a \delta(t') dt' = a \tilde{\chi}_{BA}(t). \quad (1.3)$$

La fonction de réponse $\tilde{\chi}_{BA}(t)$ représente donc la *réponse impulsionnelle*⁴. Elle est nulle pour $t < 0$.

Pour simplifier l'écriture, nous nous limitons dans ce chapitre d'introduction à l'étude de la réponse d'une grandeur A à son champ extérieur conjugué, en désignant par $\tilde{\chi}(t)$ (au lieu de $\tilde{\chi}_{AA}(t)$) la fonction de réponse correspondante.

2. Susceptibilité généralisée

2.1. Réponse à une perturbation par un champ harmonique

Pour un champ appliqué harmonique $a(t) = \Re e(a e^{-i\omega t})$, on a

$$\langle A(t) \rangle_a = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\chi}(t - t') \Re e(a e^{-i\omega t'}) dt', \quad (2.1)$$

soit encore, la fonction de réponse étant réelle,

$$\langle A(t) \rangle_a = \Re e \left(\int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\chi}(t - t') a e^{-i\omega t'} dt' \right). \quad (2.2)$$

Comme l'argument de la fonction de réponse doit être positif, la borne supérieure de l'intégrale ci-dessus est en réalité t . Posant $t - t' = \tau$, on obtient :

$$\langle A(t) \rangle_a = \Re e \left(a e^{-i\omega t} \int_0^{\infty} \tilde{\chi}(\tau) e^{i\omega \tau} d\tau \right). \quad (2.3)$$

Il serait assez naturel de poser ici

$$\chi(\omega) = \int_0^{\infty} \tilde{\chi}(t) e^{i\omega t} dt. \quad (2.4)$$

³ Il faut noter que cette propriété disparaît lorsque le système non perturbé n'est pas à l'équilibre thermodynamique. C'est notamment le cas des *verres de spin* et des *verres structuraux*, où apparaissent des propriétés de *vieillessement*, qui traduisent la dépendance séparée de la fonction de réponse $\tilde{\chi}_{BA}(t, t')$ par rapport à ses deux arguments t et t' .

⁴ On l'appelle encore *fonction de Green retardée*.

Néanmoins, cette intégrale peut ne pas converger : dans un tel cas, la quantité $\chi(\omega)$ n'existe pas en tant que fonction, mais en tant que distribution, c'est-à-dire comme limite convenablement définie d'une suite de fonctions. Une telle limite peut par exemple être obtenue en considérant la suite de fonctions

$$\chi(\omega + i\epsilon) = \int_0^\infty \tilde{\chi}(t) e^{i\omega t} e^{-\epsilon t} dt, \quad \epsilon > 0, \quad (2.5)$$

et en faisant tendre ϵ vers zéro. On définit alors la *susceptibilité généralisée* $\chi(\omega)$ par :

$$\chi(\omega) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \chi(\omega + i\epsilon). \quad (2.6)$$

La susceptibilité généralisée $\chi(\omega)$ est ainsi la transformée de Fourier – au sens des distributions – de la fonction de réponse $\tilde{\chi}(t)$.

Il est utile ici d'introduire la *transformée de Fourier-Laplace* (ou *transformée de Fourier unilatérale*) de $\tilde{\chi}(t)$, définie par

$$\chi(z) = \int_0^\infty \tilde{\chi}(t) e^{izt} dt, \quad \Im z > 0. \quad (2.7)$$

Comme t est positif, la fonction $\chi(z)$ définie par l'intégrale ci-dessus est analytique dans le demi-plan complexe supérieur ($\Im z > 0$). Nous reviendrons sur cette propriété d'analyticité par la suite. La susceptibilité généralisée $\chi(\omega)$ est donc la limite de la fonction $\chi(z)$, analytique dans le demi-plan supérieur, lorsque le point d'affixe $z = \omega + i\epsilon$, situé dans ce demi-plan, tend vers l'axe réel.

Revenant au problème d'une perturbation par un champ harmonique, on peut écrire, à partir de la formule (2.3),

$$\langle A(t) \rangle_a = \Re e (a e^{-i\omega t} \chi(\omega)). \quad (2.8)$$

Traditionnellement, la partie réelle et la partie imaginaire de la susceptibilité généralisée $\chi(\omega)$ sont désignées respectivement par $\chi'(\omega)$ et $\chi''(\omega)$:

$$\chi(\omega) = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega). \quad (2.9)$$

La réponse à un champ harmonique d'amplitude a réelle s'écrit donc sous la forme

$$\langle A(t) \rangle_a = a (\chi'(\omega) \cos \omega t + \chi''(\omega) \sin \omega t), \quad (2.10)$$

où $\chi'(\omega)$ représente la *réponse en phase* et $\chi''(\omega)$ la *réponse en quadrature*.

Plus généralement, pour un champ appliqué $a(t)$ de transformée de Fourier $a(\omega) = \int a(t) e^{i\omega t} dt$, le principe de superposition donne une réponse $\langle A(t) \rangle_a$ de transformée de Fourier⁵ $\langle A(\omega) \rangle_a$, avec

$$\boxed{\langle A(\omega) \rangle_a = \chi(\omega) a(\omega).} \quad (2.11)$$

2.2. Représentation spectrale de $\chi(z)$

De la définition (2.6) et de la décomposition (2.9) de $\chi(\omega)$, on déduit :

$$\begin{aligned} \chi'(\omega) &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_0^\infty \tilde{\chi}(t) \cos \omega t e^{-\epsilon t} dt, \\ \chi''(\omega) &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_0^\infty \tilde{\chi}(t) \sin \omega t e^{-\epsilon t} dt. \end{aligned} \quad (2.12)$$

La partie réelle $\chi'(\omega)$ de la susceptibilité est donc une fonction paire de ω , tandis que sa partie imaginaire $\chi''(\omega)$ est une fonction impaire ; $\chi'(\omega)$ est la transformée de Fourier de la partie paire $\tilde{\chi}_p(t) = \frac{1}{2}[\tilde{\chi}(t) + \tilde{\chi}(-t)]$ de la fonction de réponse $\tilde{\chi}(t)$, tandis que $i\chi''(\omega)$ est la transformée de Fourier de la partie impaire $\tilde{\chi}_i(t) = \frac{1}{2}[\tilde{\chi}(t) - \tilde{\chi}(-t)]$. Autrement dit, en particulier, posant $\tilde{\chi}_i(t) = i\tilde{\chi}''(t)$, on a

$$\begin{aligned} \tilde{\chi}''(t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^\infty \chi''(\omega) e^{-i\omega t} d\omega, \\ \chi''(\omega) &= \int_{-\infty}^\infty \tilde{\chi}''(t) e^{i\omega t} dt, \end{aligned} \quad (2.13)$$

les transformées de Fourier ci-dessus étant prises au sens des distributions.

On peut choisir de représenter $\tilde{\chi}(t)$ à l'aide de sa partie impaire $\tilde{\chi}_i(t)$, en écrivant

$$\tilde{\chi}(t) = 2\Theta(t) \tilde{\chi}_i(t) = 2i\Theta(t) \tilde{\chi}''(t), \quad (2.14)$$

où $\Theta(t)$ désigne la fonction de Heaviside, définie par

$$\Theta(t) = \begin{cases} 0, & t < 0, \\ 1, & t > 0. \end{cases} \quad (2.15)$$

Revenant alors à la définition (2.7) de $\chi(z)$ (donc pour $\Im m z > 0$), on peut écrire

$$\chi(z) = 2i \int_0^\infty dt e^{izt} \int_{-\infty}^\infty \frac{d\omega}{2\pi} \chi''(\omega) e^{-i\omega t}. \quad (2.16)$$

⁵ Pour simplifier, nous gardons la même notation pour le champ $a(t)$ et pour sa transformée de Fourier $a(\omega)$, ainsi que pour l'opérateur $A(t)$ et pour sa transformée de Fourier $A(\omega)$.

L'intégration sur t est immédiate, et on obtient la *représentation spectrale* de $\chi(z)$:

$$\chi(z) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''(\omega)}{\omega - z} d\omega. \quad (2.17)$$

Cette représentation spectrale fait apparaître clairement que la fonction $\chi(z)$ définie par la formule (2.7) n'a de singularités que sur l'axe réel. Il en découle en particulier que c'est une fonction analytique de z dans le demi-plan complexe supérieur⁶.

3. Relations de Kramers-Kronig

Ces relations, établies en 1927 par H.A. Kramers et R. Kronig, sont valables pour toute susceptibilité généralisée $\chi(\omega)$. Elles reposent sur le fait que la fonction de réponse correspondante $\tilde{\chi}(t)$ est une fonction causale, et que, par conséquent, sa transformée de Fourier-Laplace $\chi(z)$ est une fonction analytique dans le demi-plan complexe supérieur. Cette propriété d'analyticité découle de la seule causalité et ne dépend pas de la forme exacte de $\tilde{\chi}(t)$.

Pour établir les relations de Kramers-Kronig, on peut par exemple considérer l'intégrale

$$I = \oint_{\Gamma} \frac{\chi(z)}{z - \omega} dz, \quad (3.1)$$

où ω est une fréquence angulaire réelle, et Γ le contour semi-circulaire représenté sur la Fig. 1. Le contour d'intégration évite par un demi-cercle de rayon ϵ le pôle situé en ω sur l'axe réel. Il est fermé par un demi-cercle de grand rayon R , que l'on fera tendre ultérieurement vers l'infini. Comme la fonction $\chi(z)$ est analytique dans le demi-plan supérieur, l'intégrale (3.1) est nulle d'après le théorème de Cauchy.

Fig.1. Contour d'intégration Γ

⁶ Nous verrons au chapitre 18 que la représentation spectrale (2.17) de $\chi(z)$ peut en fait être étendue à tout point d'affixe z situé en dehors de l'axe réel. En revanche, il n'en est pas de même de la définition (2.7) de $\chi(z)$ comme transformée de Fourier-Laplace de $\tilde{\chi}(t)$.

Dans beaucoup de cas physiques intéressants, $\chi(z)$ tend vers zéro lorsque z tend vers l'infini⁷. La contribution du demi-cercle de rayon R à l'intégrale I s'annule alors dans la limite $R \rightarrow \infty$. Il vient dans cette limite, en détaillant les autres contributions,

$$\int_{-\infty}^{\omega-\epsilon} \frac{\chi(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' + \int_{\omega+\epsilon}^{\infty} \frac{\chi(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' + \int_{\pi}^0 i\chi(\omega + \epsilon e^{i\theta}) d\theta = 0. \quad (3.2)$$

Dans la limite $\epsilon \rightarrow 0$, cette dernière intégrale tend vers $-i\pi\chi(\omega)$. On obtient ainsi la relation

$$\chi(\omega) = -\frac{i}{\pi} \text{vp} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega', \quad (3.3)$$

soit, en écrivant séparément l'égalité des parties réelle et imaginaire,

$$\begin{aligned} \chi'(\omega) &= \frac{1}{\pi} \text{vp} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega', \\ \chi''(\omega) &= -\frac{1}{\pi} \text{vp} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi'(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega'. \end{aligned} \quad (3.4)$$

Dans les équations (3.3) et (3.4), le symbole vp désigne la valeur principale de Cauchy.

Les relations (3.4) sont appelées les *relations de Kramers-Kronig*. Elles sont une conséquence directe du principe de causalité. Les parties réelle et imaginaire de la susceptibilité généralisée $\chi(\omega)$ ne sont pas indépendantes l'une de l'autre, mais liées par une transformation intégrale : $\chi''(\omega)$ est la *transformée de Hilbert* de $\chi'(\omega)$, et $\chi'(\omega)$ est la *transformée de Hilbert inverse*⁸ de $\chi''(\omega)$. La connaissance, soit de $\chi'(\omega)$, soit de $\chi''(\omega)$, suffit donc à déterminer complètement la susceptibilité généralisée. Souvent, il est plus facile de mesurer $\chi''(\omega)$ que $\chi'(\omega)$. Si les mesures de $\chi''(\omega)$ sont effectuées sur un domaine de fréquences angulaires suffisamment grand, les relations de Kramers-Kronig permettent d'en déduire $\chi'(\omega)$.

Notons enfin que les relations de Kramers-Kronig doivent être modifiées si $\chi(z)$ ne tend pas vers zéro lorsque z tend vers l'infini⁹.

⁷ Par exemple, dans le cas d'un oscillateur harmonique, amorti ou non, la susceptibilité généralisée décroît comme $1/z^2$ lorsque z tend vers l'infini. De manière générale, les propriétés de décroissance à l'infini de $\chi(z)$ sont liées aux propriétés de dérivabilité à l'origine de $\tilde{\chi}(t)$.

⁸ Transformation de Hilbert et transformation de Hilbert inverse sont identiques au signe près.

⁹ La moyenne hors d'équilibre $\langle B(t) \rangle_a$ comporte alors, outre la contribution retardée $\int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\chi}(t-t')a(t')dt'$, une contribution instantanée, que l'on peut noter $\chi_{\infty} a(t)$. On peut encore écrire des relations de Kramers-Kronig en travaillant sur la quantité $\chi(z) - \chi_{\infty}$. Un exemple de comportement de ce type apparaît dans la relaxation diélectrique, qui sera étudiée au chapitre 20.

4. Dissipation

Dans un régime harmonique stationnaire à la fréquence angulaire ω , où le champ appliqué est $a(t) = a \cos \omega t$, la puissance absorbée par le système est

$$\frac{dW}{dt} = a(t) \frac{d\langle A(t) \rangle_a}{dt}, \quad (4.1)$$

où la réponse $\langle A(t) \rangle_a$ au champ harmonique est donnée par la formule (2.10). La puissance absorbée est donc :

$$\frac{dW}{dt} = a(t) \frac{d\langle A(t) \rangle_a}{dt} = a^2 \cos \omega t (-\omega \chi'(\omega) \sin \omega t + \omega \chi''(\omega) \cos \omega t). \quad (4.2)$$

En moyenne sur une période, la puissance absorbée est donnée par

$$\boxed{\frac{\overline{dW}}{dt} = \frac{1}{2} a^2 \omega \chi''(\omega).} \quad (4.3)$$

Le taux d'absorption d'énergie dans le système est donc relié à la *partie imaginaire* de la susceptibilité généralisée. L'énergie fournie par le champ est finalement *dissipée* de manière irréversible au sein du système, c'est-à-dire transformée en chaleur. Pour cette raison, la partie imaginaire $\chi''(\omega)$ de la susceptibilité généralisée est quelquefois appelée *dissipation*.

À l'équilibre thermodynamique, la dissipation de puissance est positive, de sorte que la quantité $\omega \chi''(\omega)$ est positive, en accord avec le fait que $\chi''(\omega)$ est une fonction impaire de ω .

5. Généralisation aux phénomènes non uniformes

5.1. Fonction de réponse

Nous considérons toujours ici un système physique à l'équilibre thermodynamique, décrit par un hamiltonien H_0 indépendant du temps. Ce système est perturbé par un champ non homogène (c'est-à-dire non uniforme spatialement) $a(\mathbf{r}, t)$. La perturbation est décrite par le hamiltonien

$$H_1(t) = - \int d\mathbf{r} a(\mathbf{r}, t) A(\mathbf{r}). \quad (5.1)$$

Le champ extérieur appliqué $a(\mathbf{r}, t)$ est couplé à un opérateur qui lui-même dépend de \mathbf{r} et que l'on note $A(\mathbf{r})$. Prenons l'exemple d'un système électronique, de densité de charges au point \mathbf{r} définie par l'opérateur $\rho(\mathbf{r}) = e \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$, où e désigne la charge de l'électron et où les \mathbf{r}_i sont les opérateurs position des différents électrons. Dans le cas d'une perturbation de ce système par un champ

électrique non uniforme $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\nabla\phi(\mathbf{r}, t)$, le hamiltonien de perturbation est $H_1(t) = \int d\mathbf{r} \phi(\mathbf{r}, t) \rho(\mathbf{r})$. L'opérateur qui se couple au potentiel $\phi(\mathbf{r}, t)$ est (au signe près) la densité de charges $\rho(\mathbf{r})$.

Dans un tel cas, chercher à connaître la réponse de la grandeur $B(\mathbf{r})$ au champ $a(\mathbf{r}, t)$ signifie que l'on cherche à calculer la modification $\delta\langle B(\mathbf{r}, t) \rangle_a$, due au champ appliqué $a(\mathbf{r}', t')$, de la moyenne de $B(\mathbf{r})$. Nous supposons comme précédemment que la grandeur $B(\mathbf{r})$ est centrée. Dans le domaine linéaire, la moyenne hors d'équilibre de $B(\mathbf{r})$ peut alors s'écrire, de manière générale,

$$\langle B(\mathbf{r}, t) \rangle_a = \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^{\infty} dt' \tilde{\chi}_{BA}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') a(\mathbf{r}', t'), \quad (5.2)$$

où la quantité réelle $\tilde{\chi}_{BA}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t')$ est une fonction de réponse linéaire. La formule (5.2) représente simplement l'extension aux phénomènes non uniformes de la relation (1.2). L'intégration spatiale s'effectue sur tout le volume du système.

La fonction de réponse $\tilde{\chi}_{BA}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t')$ est causale, autrement dit, elle n'est non nulle que pour $t > t'$. La borne supérieure effective de l'intégrale sur t' dans la formule (5.2) est donc t . Le système non perturbé étant supposé à l'équilibre, la fonction de réponse $\tilde{\chi}_{BA}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t')$ ne dépend pas séparément des deux arguments t et t' , mais seulement de la différence $t - t'$. Si le système non perturbé est invariant par translation dans l'espace, la fonction de réponse $\tilde{\chi}_{BA}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t')$ ne dépend pas séparément des deux arguments \mathbf{r} et \mathbf{r}' , mais seulement de la différence $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$.

Comme dans le cas uniforme, nous nous limitons dans ce chapitre à l'étude de la réponse d'une grandeur à son champ extérieur conjugué, en désignant simplement par $\tilde{\chi}(\mathbf{r}, t)$ la fonction de réponse correspondante.

5.2. Susceptibilité généralisée

Pour un champ appliqué de vecteur d'onde \mathbf{q} et de fréquence angulaire ω , $a(\mathbf{r}, t) = \Re e(a e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} - \omega t)})$, on a

$$\langle A(\mathbf{r}, t) \rangle_a = \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^{\infty} dt' \tilde{\chi}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \Re e(a e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}' - \omega t')}), \quad (5.3)$$

soit encore, la fonction de réponse étant réelle,

$$\langle A(\mathbf{r}, t) \rangle_a = \Re e \left(\int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^{\infty} dt' \tilde{\chi}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') a e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}' - \omega t')} \right). \quad (5.4)$$

Posant $t - t' = \tau$ et $\mathbf{r} - \mathbf{r}' = \boldsymbol{\rho}$, on obtient :

$$\langle A(\mathbf{r}, t) \rangle_a = \Re e \left(a e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} \int d\boldsymbol{\rho} e^{-i\mathbf{q}\cdot\boldsymbol{\rho}} \int_0^{\infty} \tilde{\chi}(\boldsymbol{\rho}, \tau) e^{i\omega\tau} d\tau \right). \quad (5.5)$$

On introduit ici la transformée de Fourier spatiale et temporelle¹⁰ de la fonction de réponse $\tilde{\chi}(\mathbf{r}, t)$, c'est-à-dire la susceptibilité généralisée $\chi(\mathbf{q}, \omega)$. Elle est définie par

$$\chi(\mathbf{q}, \omega) = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_0^\infty \tilde{\chi}(\mathbf{r}, t) e^{i\omega t} e^{-\epsilon t} dt. \quad (5.6)$$

La réponse à un champ de vecteur d'onde \mathbf{q} et de fréquence angulaire ω s'écrit donc :

$$\langle A(\mathbf{r}, t) \rangle_a = \Re e \left(a e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} \chi(\mathbf{q}, \omega) \right). \quad (5.7)$$

Plus généralement, pour un champ appliqué $a(\mathbf{r}, t)$ de transformée de Fourier $a(\mathbf{q}, \omega) = \int d\mathbf{r} \int dt a(\mathbf{r}, t) e^{-i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} - \omega t)}$, le principe de superposition donne une réponse $\langle A(\mathbf{r}, t) \rangle_a$ de transformée de Fourier $\langle A(\mathbf{q}, \omega) \rangle_a$, avec

$$\langle A(\mathbf{q}, \omega) \rangle_a = \chi(\mathbf{q}, \omega) a(\mathbf{q}, \omega). \quad (5.8)$$

À vecteur d'onde \mathbf{q} donné, l'analyse de la susceptibilité généralisée $\chi(\mathbf{q}, \omega)$ s'effectue le long des mêmes lignes que celle de $\chi(\omega)$. On peut par exemple, en utilisant des notations généralisant de manière évidente celles introduites pour l'étude de $\chi(\omega)$, écrire la représentation spectrale¹¹

$$\chi(\mathbf{q}, z) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''(\mathbf{q}, \omega)}{\omega - z} d\omega, \quad (5.9)$$

ainsi que des relations de Kramers-Kronig entre $\chi'(\mathbf{q}, \omega)$ et $\chi''(\mathbf{q}, \omega)$, généralisant les formules (3.4).

6. Exemple : polarisation d'un atome perturbé par le champ électrique d'une onde électromagnétique

Nous allons présenter ici un exemple simple, dans lequel la fonction de réponse et la susceptibilité généralisée correspondante peuvent se calculer directement, sans qu'il soit nécessaire de faire appel au formalisme général de la théorie de la réponse

¹⁰ À cause du principe de causalité, les variables de temps et d'espace ne jouent absolument pas des rôles équivalents en ce qui concerne la fonction de réponse. La transformée de Fourier spatiale de la fonction de réponse est une vraie transformée de Fourier, tandis que la transformée "de Fourier" temporelle est en fait une transformée de Fourier unilatérale (ou transformée de Fourier-Laplace).

¹¹ Comme dans le cas uniforme, cette représentation spectrale, introduite ici pour $\Im m z > 0$, peut être étendue à tout point d'affixe z situé en dehors de l'axe réel.

linéaire¹². Il s'agit du moment dipolaire induit par le champ électrique d'une onde électromagnétique dans un système atomique. Le traitement est *semi-classique* : le système atomique est quantifié, et le champ est traité comme une grandeur classique¹³.

On considère donc un système atomique avec un niveau fondamental d'énergie ϵ_0 et des niveaux excités d'énergie ϵ_n . Pour simplifier le calcul, ces niveaux sont supposés non dégénérés. Il leur correspond donc respectivement des états propres uniques $|\phi_0\rangle$ et $|\phi_n\rangle$. On suppose que l'atome, initialement dans l'état fondamental $|\phi_0\rangle$, est excité par une onde plane non résonnante¹⁴ de fréquence angulaire ω . Sous l'effet de cette excitation, il apparaît sur l'atome un moment dipolaire électrique oscillant à la fréquence angulaire ω et proportionnel au champ électrique de l'onde lorsque celui-ci est faible : c'est le domaine de la réponse linéaire.

La perturbation de l'atome par le champ électrique de l'onde, spatialement uniforme et dépendant du temps, est décrite par le hamiltonien dipolaire électrique

$$H_1(t) = -eE(t)x, \quad (6.1)$$

où e désigne la charge de l'électron, $E(t)$, supposé parallèle à l'axe Ox , le champ électrique appliqué, et x , la composante sur l'axe Ox de l'opérateur position de l'électron. Le hamiltonien total de l'électron est donc de la forme

$$H(t) = H_0 - eE(t)x, \quad (6.2)$$

où H_0 , indépendant du temps, désigne le hamiltonien électronique non perturbé.

On cherche à calculer la moyenne¹⁵ du moment dipolaire induit, définie par

$$\langle P(t) \rangle = e \langle \psi(t) | x | \psi(t) \rangle, \quad (6.3)$$

où $|\psi(t)\rangle$ représente l'état du système à l'instant t . Dans le domaine linéaire, on écrit

$$\langle P(t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\chi}(t-t') E(t') dt', \quad (6.4)$$

où $\tilde{\chi}(t)$ est la fonction de réponse linéaire du système atomique.

¹² Voir les chapitres 17 à 19.

¹³ Un traitement classique du champ est valable dans beaucoup de cas. Il existe cependant des situations où un tel traitement ne permet pas d'expliquer les résultats observés expérimentalement et où il est nécessaire de quantifier le champ : c'est par exemple le cas du phénomène d'émission spontanée.

¹⁴ La fréquence angulaire ω ne coïncide avec aucune des fréquences angulaires de Bohr $\omega_{n0} = (\epsilon_n - \epsilon_0)/\hbar$ associées aux transitions partant de $|\phi_0\rangle$.

¹⁵ Il s'agit bien entendu ici de la moyenne hors d'équilibre de la polarisation, c'est-à-dire de l'analogie de la quantité notée $\langle B(t) \rangle_a$ au début de ce chapitre. Comme il n'y a pas ici d'ambiguïté, nous désignerons simplement cette moyenne par $\langle P(t) \rangle$ (et non par $\langle P(t) \rangle_a$).

6.1. Fonction de réponse du système atomique

Pour calculer $\tilde{\chi}(t)$, on prend pour le champ appliqué une impulsion en fonction delta $E(t) = E_0 \delta(t)$. On suppose qu'avant l'application du champ l'atome se trouve dans son état fondamental $|\phi_0\rangle$. On a donc

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i\epsilon_0 t/\hbar} |\phi_0\rangle, \quad t < 0, \quad (6.5)$$

soit, pour $t = 0^-$,

$$|\psi(t = 0^-)\rangle = |\phi_0\rangle. \quad (6.6)$$

L'impulsion de champ électrique qui se produit à l'instant $t = 0$ provoque une discontinuité de l'état du système, que l'on peut obtenir en intégrant par rapport au temps l'équation de Schrödinger,

$$i\hbar \frac{d|\psi(t)\rangle}{dt} = (H_0 - eE_0 \delta(t) x) |\psi(t)\rangle, \quad (6.7)$$

entre les instants $t = 0^-$ et $t = 0^+$. Il vient ainsi :

$$i\hbar (|\psi(t = 0^+)\rangle - |\psi(t = 0^-)\rangle) = -eE_0 x \int_{t=0^-}^{t=0^+} \delta(t) |\psi(t)\rangle dt. \quad (6.8)$$

Au premier ordre en perturbations, $|\psi(t)\rangle$ doit être remplacé par $|\phi_0\rangle$ dans le membre de droite de l'équation (6.8). Il vient après intégration, compte tenu de la condition aux limites (6.6),

$$i\hbar [|\psi(t = 0^+)\rangle - |\phi_0\rangle] = -eE_0 x |\phi_0\rangle. \quad (6.9)$$

On obtient, en introduisant la relation de fermeture $\sum_n |\phi_n\rangle\langle\phi_n| = 1$,

$$|\psi(t = 0^+)\rangle = |\phi_0\rangle - \frac{e}{i\hbar} E_0 \sum_n |\phi_n\rangle\langle\phi_n|x|\phi_0\rangle. \quad (6.10)$$

L'état du système atomique à un instant $t > 0$ est donc

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i\epsilon_0 t/\hbar} |\phi_0\rangle - \frac{e}{i\hbar} E_0 \sum_n e^{-i\epsilon_n t/\hbar} |\phi_n\rangle\langle\phi_n|x|\phi_0\rangle. \quad (6.11)$$

Le moment dipolaire électrique induit moyen $\langle P(t) \rangle = e \langle \psi(t) | x | \psi(t) \rangle$ se calcule alors à l'aide du vecteur d'état $|\psi(t)\rangle$ donné par la formule (6.11). Comme, par symétrie, $\langle \phi_0 | x | \phi_0 \rangle = 0$, on a, au premier ordre en perturbations et pour $t > 0$,

$$\langle P(t) \rangle = \frac{2e^2 E_0}{\hbar} \sum_n |\langle \phi_n | x | \phi_0 \rangle|^2 \sin \omega_{n0} t. \quad (6.12)$$

La fonction de réponse du système est donc

$$\tilde{\chi}(t) = \Theta(t) \frac{2e^2}{\hbar} \sum_n |\langle \phi_n | x | \phi_0 \rangle|^2 \sin \omega_{n0} t. \quad (6.13)$$

6.2. Susceptibilité généralisée

Pour un champ appliqué harmonique, $E(t) = \Re e(E_0 e^{-i\omega t})$, la réponse de la polarisation s'écrit

$$\langle P(t) \rangle = \Re e(E_0 e^{-i\omega t} \chi(\omega)), \quad (6.14)$$

où

$$\chi(\omega) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \chi(\omega + i\epsilon), \quad (6.15)$$

avec

$$\chi(\omega + i\epsilon) = \frac{2e^2}{\hbar} \sum_n |\langle \phi_n | x | \phi_0 \rangle|^2 \int_0^\infty \sin \omega_{n0} t e^{i\omega t} e^{-\epsilon t} dt. \quad (6.16)$$

L'intégration ci-dessus s'effectue facilement et il vient :

$$\chi(\omega + i\epsilon) = \frac{e^2}{\hbar} \sum_n |\langle \phi_n | x | \phi_0 \rangle|^2 \left[-\frac{1}{\omega - \omega_{n0} + i\epsilon} + \frac{1}{\omega + \omega_{n0} + i\epsilon} \right]. \quad (6.17)$$

Les parties réelle et imaginaire de la susceptibilité généralisée $\chi(\omega)$ sont données par¹⁶ :

$$\begin{aligned} \chi'(\omega) &= \frac{e^2}{\hbar} \sum_n |\langle \phi_n | x | \phi_0 \rangle|^2 \left[-\text{vp} \frac{1}{\omega - \omega_{n0}} + \text{vp} \frac{1}{\omega + \omega_{n0}} \right], \\ \chi''(\omega) &= \frac{\pi e^2}{\hbar} \sum_n |\langle \phi_n | x | \phi_0 \rangle|^2 [\delta(\omega - \omega_{n0}) - \delta(\omega + \omega_{n0})]. \end{aligned} \quad (6.18)$$

Notons qu'il est aisé¹⁷ de vérifier sur cet exemple les relations de Kramers-Kronig (3.4).

¹⁶ Pour les obtenir, on utilise la relation

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{x + i\epsilon} = \text{vp} \frac{1}{x} - i\pi\delta(x).$$

¹⁷ On rappelle la formule

$$\text{vp} \frac{1}{x} * \text{vp} \frac{1}{x} = -\pi^2 \delta(x),$$

où le symbole * désigne le produit de convolution.

6.3. Comparaison avec le modèle de Lorentz de l'électron élastiquement lié

Dans ce modèle, complètement classique, le mouvement de l'électron est décrit comme celui d'une particule chargée liée. Ce modèle a joué historiquement un rôle important dans l'étude des propriétés optiques des milieux matériels.

L'électron élastiquement lié est soumis à une force de rappel vers le point O , proportionnelle à son déplacement, ainsi qu'au champ électrique $E(t)$ de l'onde. Son équation de mouvement est celle d'un oscillateur harmonique en présence d'une force extérieure dépendant du temps :

$$m\ddot{x} + m\omega_0^2 x = eE(t). \quad (6.19)$$

Si $E(t)$ est le champ électrique d'une onde harmonique de fréquence angulaire ω , l'équation (6.19) peut se réécrire sous la forme

$$m\ddot{x} + m\omega_0^2 x = e \Re e(E_0 e^{-i\omega t}). \quad (6.20)$$

Posant $x(t) = \Re e(x_0 e^{-i\omega t})$, on obtient

$$x_0 = \frac{eE_0}{m} \frac{1}{-\omega^2 + \omega_0^2}. \quad (6.21)$$

La susceptibilité $\chi_{\text{cl.}}(\omega)$ de ce modèle est définie par

$$ex_0 = \chi_{\text{cl.}}(\omega) E_0. \quad (6.22)$$

Pour obtenir $\chi_{\text{cl.}}(\omega)$, on calcule tout d'abord $\chi_{\text{cl.}}(\omega + i\epsilon)$, et l'on fait tendre ensuite ϵ vers 0^+ . On obtient tout d'abord, à l'ordre le plus bas en ϵ ,

$$\chi_{\text{cl.}}(\omega + i\epsilon) = \frac{e^2}{m} \frac{1}{-\omega^2 + \omega_0^2 - 2i\epsilon\omega}, \quad (6.23)$$

quantité identique à la susceptibilité généralisée d'un oscillateur amorti par frottement visqueux avec une constante d'amortissement $\gamma = 2\epsilon$. Dans la limite $\epsilon \rightarrow 0^+$, on obtient

$$\begin{aligned} \chi'_{\text{cl.}}(\omega) &= \frac{e^2}{2m\omega_0} \left[-\text{vp} \frac{1}{\omega - \omega_0} + \text{vp} \frac{1}{\omega + \omega_0} \right], \\ \chi''_{\text{cl.}}(\omega) &= \frac{\pi e^2}{2m\omega_0} [\delta(\omega - \omega_0) - \delta(\omega + \omega_0)]. \end{aligned} \quad (6.24)$$

- Comparaison avec le calcul semi-classique pour un système à deux niveaux

Ce résultat est directement comparable au résultat semi-classique (6.18), écrit pour le cas particulier d'un système à deux niveaux ϵ_0 et ϵ_1 , à condition d'identifier ω_0 et la fréquence angulaire de Bohr $\omega_{10} = (\epsilon_1 - \epsilon_0)/\hbar$.

Plus précisément, on peut écrire

$$\chi(\omega) \equiv f_{10} \chi_{\text{cl.}}(\omega)_{[\omega_0 \rightarrow \omega_{10}]}, \quad (6.25)$$

avec, par définition,

$$f_{10} = \frac{2m\omega_{10}}{\hbar} |\langle \phi_1 | x | \phi_0 \rangle|^2. \quad (6.26)$$

La quantité f_{10} est un nombre réel sans dimensions, caractéristique de la transition $|\phi_0\rangle \rightarrow |\phi_1\rangle$, et appelé *force d'oscillateur* de cette transition.

- Comparaison avec le calcul semi-classique pour un système à plusieurs niveaux

Plus généralement, pour un système à plusieurs niveaux, on peut introduire la force d'oscillateur associée à la transition $|\phi_0\rangle \rightarrow |\phi_n\rangle$, définie par

$$f_{n0} = \frac{2m\omega_{n0}}{\hbar} |\langle \phi_n | x | \phi_0 \rangle|^2. \quad (6.27)$$

Pour un hamiltonien atomique de la forme $H_0 = (p^2/2m) + V(r)$, où \mathbf{r} et \mathbf{p} sont les opérateurs position et impulsion de l'électron, il est possible de démontrer la *règle de somme* des forces d'oscillateur, dite aussi *règle de somme de Thomas-Reiche-Kuhn* :

$$\sum_n f_{n0} = 1. \quad (6.28)$$

On vérifie facilement que

$$\begin{aligned} \chi'(\omega) &\equiv \sum_n f_{n0} \chi'_{\text{cl.}}(\omega)_{[\omega_0 \rightarrow \omega_{n0}]}, \\ \chi''(\omega) &\equiv \sum_n f_{n0} \chi''_{\text{cl.}}(\omega)_{[\omega_0 \rightarrow \omega_{n0}]}, \end{aligned} \quad (6.29)$$

et donc que

$$\chi(\omega) \equiv \sum_n f_{n0} \chi_{\text{cl.}}(\omega)_{[\omega_0 \rightarrow \omega_{n0}]}. \quad (6.30)$$

La force d'oscillateur f_{n0} représente donc la proportion d'oscillateurs ayant la fréquence angulaire ω_{n0} .

Le calcul semi-classique permet ainsi, pour une onde non résonnante, de justifier le modèle classique de Lorentz de l'électron élastiquement lié. Il donne les fréquences des divers oscillateurs, ainsi que la proportion d'oscillateurs ayant une fréquence donnée.

Bibliographie

P.M. CHAIKIN and T.C. LUBENSKY, *Principles of condensed matter physics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.

C. COHEN-TANNOUJJI, B. DIU et F. LALOË, *Mécanique quantique*, Tome 2, Hermann, Paris, 1993.

C. KITTEL, *Introduction to solid state physics*, Septième édition, Wiley, New York, 1996.

R. KUBO, M. TODA and N. HASHITSUME, *Statistical physics II : nonequilibrium statistical mechanics*, Second edition, Springer-Verlag, Berlin, 1991.

L. LANDAU et E. LIFCHITZ, *Électrodynamique des milieux continus*, Seconde édition, Éditions Mir, Moscou, 1990.

P.C. MARTIN, *Measurements and correlation functions*, Cours des Houches 1967, Gordon and Breach, New-York, 1968.

M.O. SCULLY and M.S. ZUBAIRY, *Quantum optics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1997.

F. WOOTEN, *Optical properties of solids*, Academic Press, New York, 1972.

16. Introduction aux fonctions de corrélation

1. Fonctions de corrélation à l'équilibre thermodynamique

Les propriétés dynamiques des systèmes physiques en équilibre thermodynamique s'expriment à l'aide de *fonctions de corrélation* à l'équilibre, qui sont les quantités appropriées à l'interprétation des données de plusieurs techniques expérimentales importantes pour l'étude de la matière condensée. Certaines de ces techniques mettent en œuvre des méthodes de résonance, par exemple la résonance magnétique nucléaire (RMN), la résonance paramagnétique électronique (RPE), ou la spectroscopie Mössbauer. D'autres font appel à la diffusion inélastique de rayonnements tels que les ondes acoustiques, la lumière, les rayons X, ou de particules neutres ou chargées comme les neutrons, les électrons ...

1.1. Définition

À chaque grandeur physique du système considéré est associée une observable $A(\mathbf{r})$ pouvant dépendre du point \mathbf{r} de l'espace. Un exemple d'une telle observable est la densité de particules

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \quad (1.1)$$

où les \mathbf{r}_i sont les opérateurs position des différentes particules du système.

- En mécanique classique, une observable, ou variable dynamique, est une fonction des coordonnées et des impulsions généralisées. Son évolution temporelle découle de celle de ces grandeurs, qui suivent les équations de Hamilton.

- En mécanique quantique, on associe à une observable un opérateur hermitique $A(\mathbf{r})$. Son évolution temporelle s'étudie naturellement en représentation de Heisenberg : l'opérateur $A(\mathbf{r}, t)$ défini par

$$A(\mathbf{r}, t) = e^{iH_0t/\hbar} A(\mathbf{r}) e^{-iH_0t/\hbar}, \quad (1.2)$$

où H_0 est le hamiltonien (indépendant du temps) du système à l'équilibre thermodynamique, évolue selon l'équation de Heisenberg

$$i\hbar \frac{dA(\mathbf{r}, t)}{dt} = [A(\mathbf{r}, t), H_0]. \quad (1.3)$$

La *fonction de corrélation* à l'équilibre de deux opérateurs $A_i(\mathbf{r}, t)$ et $A_j(\mathbf{r}', t')$ peut être définie comme une moyenne à l'équilibre thermodynamique, obtenue selon le cas en intégrant sur tout l'espace des phases ou en sommant sur tous les états quantiques avec le poids d'équilibre approprié :

$$\tilde{C}_{A_i A_j}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') = \langle A_i(\mathbf{r}, t) A_j(\mathbf{r}', t') \rangle. \quad (1.4)$$

D'après cette définition, la *fonction d'autocorrélation* d'un opérateur $A(\mathbf{r}, t)$ est :

$$\tilde{C}_{AA}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') = \langle A(\mathbf{r}, t) A(\mathbf{r}', t') \rangle. \quad (1.5)$$

En utilisant pour fixer les idées les notations quantiques, on peut expliciter les expressions (1.4) et (1.5) de la manière suivante,

$$\begin{aligned} \tilde{C}_{A_i A_j}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') &= \text{Tr}(\rho_0 A_i(\mathbf{r}, t) A_j(\mathbf{r}', t')), \\ \tilde{C}_{AA}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') &= \text{Tr}(\rho_0 A(\mathbf{r}, t) A(\mathbf{r}', t')), \end{aligned} \quad (1.6)$$

où ρ_0 désigne l'opérateur densité à l'équilibre.

Le système étant à l'équilibre, les fonctions de corrélation ne dépendent pas séparément des deux arguments t et t' , mais seulement de la différence $t - t'$. De plus, pour un système invariant par translation dans l'espace, elles ne dépendent pas séparément des deux arguments \mathbf{r} et \mathbf{r}' , mais seulement de la différence $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$. Dans ces conditions, la fonction de corrélation de deux opérateurs A_i et A_j ne dépend que d'une seule variable spatiale et d'une seule variable temporelle, et peut donc être simplement désignée par $\tilde{C}_{A_i A_j}(\mathbf{r}, t)$.

En mécanique quantique, à cause de la non-commutation des opérateurs, plusieurs définitions – non équivalentes entre elles – des fonctions de corrélation sont possibles¹. On utilisera notamment par la suite la *fonction de corrélation symétrique*, définie par $\tilde{S}_{A_i A_j}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} \langle A_i(\mathbf{r}, t) A_j + A_j A_i(\mathbf{r}, t) \rangle$, et, pour un système en équilibre canonique à la température $T = 1/k\beta$, la *fonction de corrélation canonique* de Kubo, définie par $\tilde{K}_{A_i A_j}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\beta} \int_0^\beta \langle e^{\lambda H_0} A_j e^{-\lambda H_0} A_i(\mathbf{r}, t) \rangle d\lambda$. Bien entendu, dans la limite classique, ces fonctions de corrélation se réduisent toutes les deux à $\tilde{C}_{A_i A_j}(\mathbf{r}, t)$.

¹ Il en est même ainsi des fonctions d'autocorrélation, car $A(\mathbf{r}, t)$ ne commute pas en général avec $A(\mathbf{r}', t')$.

1.2. Spectre de puissance. Généralisation du théorème de Wiener-Khintchine

Pour définir le spectre de puissance d'un opérateur $A(\mathbf{r}, t)$, on introduit tout d'abord la transformée de Fourier temporelle² de $A(\mathbf{r}, t)$:

$$A(\mathbf{r}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} A(\mathbf{r}, t) e^{i\omega t} dt. \quad (1.7)$$

Inversement, on a :

$$A(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} A(\mathbf{r}, \omega) e^{-i\omega t} d\omega. \quad (1.8)$$

En utilisant le fait que la fonction de corrélation $\tilde{C}_{A_i A_j}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t')$ ne dépend pas séparément de t et de t' , mais seulement de la différence $t - t'$, on montre facilement que

$$\langle A_i(\mathbf{r}, \omega) A_j(\mathbf{r}', \omega') \rangle = 2\pi \delta(\omega + \omega') C_{A_i A_j}(\mathbf{r}, \omega; \mathbf{r}'), \quad (1.9)$$

où

$$C_{A_i A_j}(\mathbf{r}, \omega; \mathbf{r}') = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{C}_{A_i A_j}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', 0) e^{i\omega t} dt. \quad (1.10)$$

À la différence des fonctions de réponse, les fonctions de corrélation à l'équilibre ne sont pas des fonctions causales. La transformée de Fourier temporelle intervenant dans la définition (1.10) est donc une vraie transformée de Fourier (et non une transformée de Fourier-Laplace).

La fonction de corrélation $C_{AA}(\mathbf{r}, \omega; \mathbf{r})$ est appelée *spectre de puissance* ou *densité spectrale des fluctuations* de $A(\mathbf{r}, t)$. Les équations (1.9) et (1.10) avec $A_j \equiv A_i$ et $\mathbf{r}' = \mathbf{r}$ généralisent le théorème de Wiener-Khintchine³ selon lequel le spectre de puissance et la fonction d'autocorrélation sont reliés par transformation de Fourier.

1.3. Transformation de Fourier spatiale des fonctions de corrélation

Dans le cas d'un système invariant par translation dans l'espace, il est utile de définir la transformée de Fourier spatiale de la fonction de corrélation $\tilde{C}_{A_i A_j}(\mathbf{r}, t)$. Pour cela, on introduit tout d'abord la transformée de Fourier spatiale⁴ de $A(\mathbf{r}, t)$:

$$A(\mathbf{q}, t) = \int A(\mathbf{r}, t) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}. \quad (1.11)$$

² Pour simplifier, nous gardons la même notation pour l'opérateur $A(\mathbf{r}, t)$ et pour sa transformée de Fourier temporelle $A(\mathbf{r}, \omega)$.

³ Ce théorème a été établi au chapitre 2 dans le cadre de la théorie des processus aléatoires stationnaires.

⁴ Nous gardons la même notation pour l'opérateur $A(\mathbf{r}, t)$ et pour sa transformée de Fourier spatiale $A(\mathbf{q}, t)$.

Pour calculer la transformée de Fourier spatiale de $\tilde{C}_{A_i A_j}(\mathbf{r}, t)$, on utilise tout d'abord la propriété d'invariance par translation dans l'espace pour réécrire cette fonction de corrélation sous la forme

$$\tilde{C}_{A_i A_j}(\mathbf{r}, t) = \langle A_i(\mathbf{r} + \mathbf{r}', t) A_j(\mathbf{r}', 0) \rangle. \quad (1.12)$$

On calcule ensuite sa transformée de Fourier en introduisant l'intégration supplémentaire $\frac{1}{V} \int d\mathbf{r}' = 1$ (V désigne le volume du système). On obtient ainsi :

$$\int \tilde{C}_{A_i A_j}(\mathbf{r}, t) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \frac{1}{V} \langle A_i(\mathbf{q}, t) A_j(-\mathbf{q}, 0) \rangle. \quad (1.13)$$

La transformée de Fourier spatiale et temporelle de la fonction de corrélation $\tilde{C}_{A_i A_j}(\mathbf{r}, t)$, définie par

$$C_{A_i A_j}(\mathbf{q}, \omega) = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \tilde{C}_{A_i A_j}(\mathbf{r}, t), \quad (1.14)$$

est donc égale à

$$C_{A_i A_j}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{V} \int_{-\infty}^{\infty} \langle A_i(\mathbf{q}, t) A_j(-\mathbf{q}, 0) \rangle e^{i\omega t} dt. \quad (1.15)$$

1.4. Relation avec la fonction de diffusion (ou facteur de structure dynamique)

On considère ici un processus de diffusion inélastique, décrit en mécanique quantique. Sous l'effet de l'interaction avec un rayonnement, un système cible, décrit par un hamiltonien H_0 , passe d'un état initial $|\lambda\rangle$ à un état final $|\lambda'\rangle$, l'énergie correspondante passant de E_λ à $E_{\lambda'}$. La conservation de l'énergie globale exige que l'énergie du rayonnement passe de E à E' , avec $E - E' = E_{\lambda'} - E_\lambda$. On note $\hbar\omega = E - E'$ l'énergie perdue par le rayonnement. Le système cible est supposé en équilibre thermodynamique.

On associe à l'interaction du rayonnement avec le système un opérateur $A(\mathbf{r})$. Par exemple, dans le cas de la diffusion de la lumière par un liquide⁵, ce sont les fluctuations de densité des molécules du liquide qui diffusent le rayonnement. L'opérateur $A(\mathbf{r})$ est proportionnel aux fluctuations $\delta n(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}) - \langle n \rangle$ de la densité $n(\mathbf{r}) = \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$. Dans le cas de la diffusion non magnétique des neutrons⁶ par un liquide ou un solide, l'opérateur $A(\mathbf{r})$ est également proportionnel aux fluctuations de densité.

⁵ Voir le chapitre 24.

⁶ Voir le chapitre 23.

Un état initial d'onde plane incidente $|\mathbf{k}\rangle$ est diffusé vers un état final qui, dans le cadre de l'approximation de Born de la diffusion⁷, est considéré comme étant également un état d'onde plane $|\mathbf{k}'\rangle$. L'élément de matrice de l'opérateur d'interaction entre l'état d'onde plane initial $|\mathbf{k}\rangle$ et l'état d'onde plane final $|\mathbf{k}'\rangle$ est $\langle \mathbf{k}' | A(\mathbf{r}) | \mathbf{k} \rangle = \int e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} A(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}$, c'est-à-dire, si l'on pose $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$, la transformée de Fourier spatiale pour le vecteur d'onde $-\mathbf{q}$, notée $A(-\mathbf{q})$, de l'opérateur $A(\mathbf{r})$.

À l'ordre le plus bas en perturbations, la probabilité par unité de temps du processus $(|\mathbf{k}\rangle, \lambda) \rightarrow (|\mathbf{k}'\rangle, \lambda')$ est donnée par la règle d'or de Fermi :

$$W_{(\mathbf{k}', \lambda'), (\mathbf{k}, \lambda)} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \lambda' | A(-\mathbf{q}) | \lambda \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E_\lambda - E_{\lambda'}). \quad (1.16)$$

La probabilité par unité de temps du processus $|\mathbf{k}\rangle \rightarrow |\mathbf{k}'\rangle$ est obtenue en pondérant $W_{(\mathbf{k}', \lambda'), (\mathbf{k}, \lambda)}$ par la probabilité d'occupation p_λ de l'état initial par le système à l'équilibre thermique, et en sommant sur tous les états initiaux et tous les états finals du système :

$$W_{\mathbf{k}', \mathbf{k}} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\lambda, \lambda'} p_\lambda |\langle \lambda' | A(-\mathbf{q}) | \lambda \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E_\lambda - E_{\lambda'}). \quad (1.17)$$

On introduit alors la fonction $S(\mathbf{q}, \omega) = \hbar^2 W_{\mathbf{k}', \mathbf{k}}$, dite *fonction de diffusion*,

$$S(\mathbf{q}, \omega) = 2\pi \sum_{\lambda, \lambda'} p_\lambda |\langle \lambda' | A(-\mathbf{q}) | \lambda \rangle|^2 \delta(\omega + \frac{E_\lambda}{\hbar} - \frac{E_{\lambda'}}{\hbar}). \quad (1.18)$$

Dans le cas où $A(\mathbf{r})$ est la densité de particules $n(\mathbf{r})$, la fonction de diffusion $S(\mathbf{q}, \omega)$ est désignée aussi sous le nom de *facteur de structure dynamique*.

En introduisant dans la formule (1.18) la représentation intégrale usuelle de la fonction delta, $\delta(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} dt$, on peut montrer que $S(\mathbf{q}, \omega)$ s'exprime à l'aide d'une fonction de corrélation à l'équilibre. Comme l'opérateur $A(\mathbf{r})$ est hermitique, on a en effet

$$\langle \lambda' | A(-\mathbf{q}) | \lambda \rangle^* = \int \langle \lambda' | A(\mathbf{r}) | \lambda \rangle^* e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} = \int \langle \lambda | A(\mathbf{r}) | \lambda' \rangle e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}, \quad (1.19)$$

soit

$$\langle \lambda' | A(-\mathbf{q}) | \lambda \rangle^* = \langle \lambda | A(\mathbf{q}) | \lambda' \rangle. \quad (1.20)$$

On en déduit

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{\lambda, \lambda'} p_\lambda \langle \lambda | e^{iE_\lambda t/\hbar} A(\mathbf{q}) e^{-iE_{\lambda'} t/\hbar} | \lambda' \rangle \langle \lambda' | A(-\mathbf{q}) | \lambda \rangle e^{i\omega t} dt, \quad (1.21)$$

⁷ Ceci implique que l'interaction du rayonnement avec la cible est suffisamment faible pour que l'on puisse négliger les diffusions multiples. Si l'approximation de Born n'est pas adéquate, on remplace le vrai potentiel d'interaction $A(\mathbf{r})$ par un pseudopotentiel approprié.

c'est-à-dire

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \langle A(\mathbf{q}, t) A(-\mathbf{q}, 0) \rangle e^{i\omega t} dt, \quad (1.22)$$

soit encore

$$S(\mathbf{q}, \omega) = V C_{AA}(\mathbf{q}, \omega). \quad (1.23)$$

L'équation (1.22) montre que la fonction de diffusion $S(\mathbf{q}, \omega)$ est la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation $\langle A(\mathbf{q}, t) A(-\mathbf{q}, 0) \rangle$, propriété établie par L. van Hove en 1954. C'est pourquoi l'on peut considérer qu'à vecteur d'onde \mathbf{q} donné la fonction $S(\mathbf{q}, \omega)$ est le spectre des fluctuations *spontanées* de la grandeur A . Cette propriété est fondamentale pour l'interprétation des expériences de diffusion de rayonnements ou de particules par des systèmes cibles en équilibre thermodynamique.

2. Propriétés générales des fonctions d'autocorrélation à l'équilibre $\langle A(\mathbf{q}, t) A(-\mathbf{q}, 0) \rangle$ et des fonctions de diffusion correspondantes

Nous allons passer en revue quelques propriétés générales, à vecteur d'onde \mathbf{q} donné, des fonctions d'autocorrélation à l'équilibre $\langle A(\mathbf{q}, t) A(-\mathbf{q}, 0) \rangle$ et de leurs transformées de Fourier $S(\mathbf{q}, \omega)$. Nous nous placerons dans le cadre quantique, la limite classique pouvant, si besoin est, être obtenue facilement.

2.1. Stationnarité

Le système est à l'équilibre. Les fonctions de corrélation ne dépendent donc que de la différence de leurs deux arguments temporels. Par conséquent, on peut écrire

$$\langle A(\mathbf{q}, t) A(-\mathbf{q}, 0) \rangle = \langle A(\mathbf{q}, t + t_0) A(-\mathbf{q}, t_0) \rangle, \quad (2.1)$$

l'instant t_0 étant arbitraire. Choisisant $t_0 = -t$, on obtient le résultat utile

$$\langle A(\mathbf{q}, t) A(-\mathbf{q}, 0) \rangle = \langle A(\mathbf{q}, 0) A(-\mathbf{q}, -t) \rangle. \quad (2.2)$$

2.2. Conjugaison complexe

On a la propriété :

$$\langle A(\mathbf{q}, t) A(-\mathbf{q}, 0) \rangle^* = \langle A(\mathbf{q}, 0) A(-\mathbf{q}, t) \rangle. \quad (2.3)$$

Pour la démontrer, on explicite la définition des moyennes à l'équilibre. L'équation (2.3) s'écrit aussi :

$$\left(\text{Tr} \left(\rho_0 e^{iH_0 t/\hbar} A(\mathbf{q}, 0) e^{-iH_0 t/\hbar} A(-\mathbf{q}, 0) \right) \right)^* = \text{Tr} \left(\rho_0 A(\mathbf{q}, 0) e^{iH_0 t/\hbar} A(-\mathbf{q}, 0) e^{-iH_0 t/\hbar} \right). \quad (2.4)$$

En notant que $A(\mathbf{q}, 0)$ et $A(-\mathbf{q}, 0)$ sont des opérateurs hermitiques conjugués (formule (1.20)) et en utilisant la propriété de conjugaison complexe $(\text{Tr}(AB))^* = \text{Tr}(B^\dagger A^\dagger)$ ainsi que l'invariance de la trace d'un produit d'opérateurs par permutation circulaire de ceux-ci, on vérifie l'équation (2.4), et donc aussi la formule (2.3).

2.3. Caractère réel de la fonction $S(\mathbf{q}, \omega)$

Les résultats (2.2) et (2.3) permettent de montrer que $S(\mathbf{q}, \omega)$ est une fonction réelle, comme il se doit, puisqu'à vecteur d'onde donné $S(\mathbf{q}, \omega)$ représente la distribution spectrale d'un processus de diffusion.

On a en effet, en prenant le complexe conjugué de la relation de définition (1.22),

$$S^*(\mathbf{q}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \langle A(\mathbf{q}, 0) A(-\mathbf{q}, t) \rangle e^{-i\omega t} dt, \quad (2.5)$$

soit encore, en changeant t en $-t$ dans l'intégrale ci-dessus,

$$S^*(\mathbf{q}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \langle A(\mathbf{q}, 0) A(-\mathbf{q}, -t) \rangle e^{i\omega t} dt. \quad (2.6)$$

En utilisant la propriété de stationnarité (2.2), on vérifie immédiatement que $S^*(\mathbf{q}, \omega) = S(\mathbf{q}, \omega)$.

2.4. Propriété des fonctions d'autocorrélation classiques

En général les fonctions d'autocorrélation $\langle A(\mathbf{q}, t) A(-\mathbf{q}, 0) \rangle$ sont des quantités complexes. C'est seulement pour les systèmes qui obéissent aux lois de la mécanique classique que les fonctions d'autocorrélation $\langle A(\mathbf{q}, t) A(-\mathbf{q}, 0) \rangle$ sont purement réelles.

On peut montrer, à partir des propriétés (2.2) et (2.3), que dans le cas classique les fonctions d'autocorrélation $\langle A(\mathbf{q}, t) A(-\mathbf{q}, 0) \rangle$ sont des fonctions paires du temps.

2.5. Propriété des fonctions d'autocorrélation dans un système en équilibre canonique

On a la propriété :

$$\langle A(\mathbf{q}, 0) A(-\mathbf{q}, t) \rangle = \langle A(-\mathbf{q}, t - i\hbar\beta) A(\mathbf{q}, 0) \rangle. \quad (2.7)$$

Pour démontrer cette relation, on explicite la définition des moyennes à l'équilibre en utilisant le fait que, dans l'ensemble canonique, l'opérateur densité ρ_0 est proportionnel à $e^{-\beta H_0}$.

Le premier membre de l'équation (2.7) s'écrit

$$\text{Tr} (e^{-\beta H_0} A(\mathbf{q}, 0) e^{iH_0 t/\hbar} A(-\mathbf{q}, 0) e^{-iH_0 t/\hbar}), \quad (2.8)$$

soit, en effectuant des permutations circulaires d'opérateurs sous la trace,

$$\text{Tr} (e^{iH_0 t/\hbar} A(-\mathbf{q}, 0) e^{-iH_0(t-i\hbar\beta)/\hbar} A(\mathbf{q}, 0)), \quad (2.9)$$

ou encore

$$\text{Tr} (e^{-\beta H_0} e^{i(t-i\hbar\beta)H_0/\hbar} A(-\mathbf{q}, 0) e^{-i(t-i\hbar\beta)H_0/\hbar} A(\mathbf{q}, 0)). \quad (2.10)$$

Cette dernière expression n'est autre que $\langle A(-\mathbf{q}, t-i\hbar\beta)A(\mathbf{q}, 0) \rangle$, ce qui démontre la formule (2.7).

2.6. Relation de bilan détaillé

C'est une propriété extrêmement importante des systèmes en équilibre canonique. Elle s'écrit

$$S(\mathbf{q}, \omega) = e^{\beta\hbar\omega} S(-\mathbf{q}, -\omega), \quad (2.11)$$

et relie entre elles les fonctions de diffusion correspondant à des processus inverses l'un de l'autre, c'est-à-dire caractérisés respectivement par des changements de vecteur d'onde et de fréquence angulaire (\mathbf{q}, ω) et $(-\mathbf{q}, -\omega)$. La relation (2.11) est connue sous le nom de *relation de bilan détaillé*.

Si le système possède une symétrie d'inversion (c'est-à-dire s'il est invariant par la transformation $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$), alors $S(\mathbf{q}, \omega) = S(-\mathbf{q}, \omega)$, et la relation (2.11) s'écrit

$$S(\mathbf{q}, \omega) = e^{\beta\hbar\omega} S(\mathbf{q}, -\omega). \quad (2.12)$$

Cette dernière formule relie entre elles les fonctions de diffusion correspondant à des processus dans lesquels, à vecteur d'onde \mathbf{q} donné, le changement d'énergie du rayonnement (ou des particules) est $\pm\hbar\omega$.

La démonstration de la relation de bilan détaillé (2.11) est un peu délicate. On écrit tout d'abord, en utilisant la relation de définition (1.22), puis les propriétés (2.3) et (2.7), la formule donnant $S(\mathbf{q}, \omega)$,

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \langle A(\mathbf{q}, t)A(-\mathbf{q}, 0) \rangle e^{i\omega t} dt = \int_{-\infty}^{\infty} \langle A(-\mathbf{q}, t-i\hbar\beta)A(\mathbf{q}, 0) \rangle^* e^{i\omega t} dt, \quad (2.13)$$

soit encore, puisque $S(\mathbf{q}, \omega)$ est une quantité réelle,

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \langle A(-\mathbf{q}, t - i\hbar\beta) A(\mathbf{q}, 0) \rangle e^{-i\omega t} dt. \quad (2.14)$$

Pour calculer l'intégrale donnant $S(\mathbf{q}, \omega)$, on peut considérer l'intégrale de contour dans le plan des τ complexes

$$I = \oint_{\Gamma} \langle A(-\mathbf{q}, \tau) A(\mathbf{q}, 0) \rangle e^{-i\omega\tau} d\tau, \quad (2.15)$$

où Γ est le contour rectangulaire, de largeur $2R$ et de hauteur $\hbar\beta$, représenté sur la Fig. 1. On fera tendre ultérieurement R vers l'infini. La fonction à intégrer est analytique dans le domaine considéré⁸, et donc l'intégrale I est nulle d'après le théorème de Cauchy.

Fig. 1. Contour d'intégration Γ

Il vient, en détaillant les diverses contributions à l'intégrale I ,

$$\begin{aligned} & \int_{-R}^R \langle A(-\mathbf{q}, t) A(\mathbf{q}, 0) \rangle e^{-i\omega t} dt \\ & + \int_0^{\beta} \langle A(-\mathbf{q}, R - i\hbar y) A(\mathbf{q}, 0) \rangle e^{-i\omega R} e^{-\hbar\omega y} (-i\hbar) dy \\ & + e^{-\beta\hbar\omega} \int_R^{-R} \langle A(-\mathbf{q}, t - i\hbar\beta) A(\mathbf{q}, 0) \rangle e^{-i\omega t} dt \\ & + \int_{\beta}^0 \langle A(-\mathbf{q}, -R - i\hbar y) A(\mathbf{q}, 0) \rangle e^{i\omega R} e^{-\hbar\omega y} (-i\hbar) dy = 0. \end{aligned} \quad (2.16)$$

⁸ On a en effet

$$\langle A(-\mathbf{q}, \tau) A(\mathbf{q}, 0) \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\lambda, \lambda'} |A(\mathbf{q}, 0)_{\lambda' \lambda}|^2 e^{-\beta E_{\lambda} + i\tau(E_{\lambda} - E_{\lambda'})},$$

et, si $-\beta \leq \Im m \tau \leq 0$, la série converge.

Dans la limite $R \rightarrow \infty$, les contributions des deux segments verticaux tendent vers zéro, à condition que les fonctions d'autocorrélation $\langle A(-\mathbf{q}, R - i\hbar\eta)A(\mathbf{q}, 0) \rangle$ et $\langle A(-\mathbf{q}, -R - i\hbar\eta)A(\mathbf{q}, 0) \rangle$ tendent elles-mêmes vers zéro. On obtient ainsi :

$$\int_{-\infty}^{\infty} \langle A(-\mathbf{q}, t)A(\mathbf{q}, 0) \rangle e^{-i\omega t} dt = e^{-\beta\hbar\omega} \int_{-\infty}^{\infty} \langle A(-\mathbf{q}, t - i\hbar\beta)A(\mathbf{q}, 0) \rangle e^{-i\omega t} dt. \quad (2.17)$$

Le premier membre de l'équation ci-dessus est $S(-\mathbf{q}, -\omega)$, et l'intégrale figurant dans le second membre est $S(\mathbf{q}, \omega)$ (formule (2.14)). La relation (2.17) s'écrit donc

$$S(-\mathbf{q}, -\omega) = e^{-\beta\hbar\omega} S(\mathbf{q}, \omega), \quad (2.18)$$

formule qui n'est autre que la relation de bilan détaillé (2.11).

2.7. Dérivation par rapport au temps

On a la relation :

$$\langle \dot{A}(\mathbf{q}, 0)A(-\mathbf{q}, t) \rangle = -\langle A(\mathbf{q}, 0)\dot{A}(-\mathbf{q}, t) \rangle. \quad (2.19)$$

Pour la démontrer, on peut par exemple partir de la formule (2.1), et la dériver par rapport à t_0 . Le premier membre de la formule (2.1) ne dépendant pas de t_0 , il vient :

$$\left\langle \frac{\partial A(\mathbf{q}, t + t_0)}{\partial t_0} A(-\mathbf{q}, t_0) \right\rangle + \langle A(\mathbf{q}, t + t_0) \frac{\partial A(-\mathbf{q}, t_0)}{\partial t_0} \rangle = 0. \quad (2.20)$$

En faisant $t_0 = 0$ dans la relation ci-dessus, on vérifie immédiatement la propriété

$$\langle \dot{A}(\mathbf{q}, t)A(-\mathbf{q}, 0) \rangle = -\langle A(\mathbf{q}, t)\dot{A}(-\mathbf{q}, 0) \rangle, \quad (2.21)$$

puis, en translatant les temps de $-t$, et en changeant ensuite $-t$ en t , la propriété (2.19).

3. Exemples

Il est intéressant d'examiner en détail la forme de la fonction de diffusion $S(\mathbf{q}, \omega)$ dans quelques modèles simples.

3.1. Fonction d'autocorrélation du déplacement d'un oscillateur harmonique isotrope

Cette fonction de corrélation joue un rôle important dans la diffusion de rayons X ou de neutrons par les matériaux, car elle domine les processus inélastiques

à l'ordre le plus bas. Considérons un atome soumis à un potentiel d'oscillateur harmonique isotrope. Il suffit d'étudier un problème à une dimension, pour lequel le hamiltonien peut s'écrire

$$H_0 = \hbar\omega_0(a^\dagger a + \frac{1}{2}), \quad (3.1)$$

où a et a^\dagger sont les opérateurs usuels d'annihilation et de création, et ω_0 la fréquence angulaire de vibration. Le déplacement d'une particule de masse m dans le potentiel harmonique, le long d'un axe quelconque Ox , est

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_0}} (a + a^\dagger). \quad (3.2)$$

Les opérateurs de Heisenberg $a(t)$ et $a^\dagger(t)$ évoluent selon les équations

$$i\hbar \frac{da}{dt} = [a, H_0], \quad i\hbar \frac{da^\dagger}{dt} = [a^\dagger, H_0], \quad (3.3)$$

qui s'écrivent aussi, compte tenu de la forme (3.1) de H_0 ,

$$\frac{da}{dt} = -i\omega_0 a, \quad \frac{da^\dagger}{dt} = i\omega_0 a^\dagger. \quad (3.4)$$

On a donc

$$a(t) = a e^{-i\omega_0 t}, \quad a^\dagger(t) = a^\dagger e^{i\omega_0 t}, \quad (3.5)$$

et

$$x(t) = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_0}} (a e^{-i\omega_0 t} + a^\dagger e^{i\omega_0 t}). \quad (3.6)$$

À l'équilibre thermique, on a

$$\langle a^\dagger a \rangle = n_0, \quad \langle a a^\dagger \rangle = 1 + n_0, \quad (3.7)$$

où $n_0 = 1/(e^{\beta\hbar\omega_0} - 1)$ désigne la fonction de distribution de Bose-Einstein à la température $T = 1/k\beta$. Par suite, la fonction d'autocorrélation du déplacement est donnée par

$$\langle x(t)x \rangle = \frac{\hbar}{2m\omega_0} [(1 + n_0)e^{-i\omega_0 t} + n_0 e^{i\omega_0 t}]. \quad (3.8)$$

La fonction de diffusion correspondante est

$$S(\omega) = \frac{\pi\hbar}{m\omega_0} [(1 + n_0)\delta(\omega - \omega_0) + n_0\delta(\omega + \omega_0)]. \quad (3.9)$$

On vérifie facilement la propriété de bilan détaillé $S(\omega) = e^{\beta\hbar\omega} S(-\omega)$. Les deux termes figurant dans l'expression (3.9) de $S(\omega)$ peuvent s'interpréter comme représentant la création et l'annihilation dans le système d'un quantum de fréquence

angulaire ω_0 . Dans la limite des basses températures $\beta\hbar\omega_0 \gg 1$, on a $n_0 \ll 1$, et, par conséquent, seul le processus de création se produit avec une probabilité appréciable.

3.2. Diffusion par un atome libre en équilibre thermique

Nous nous intéressons ici à la diffusion de rayons X ou de neutrons par un atome unique de masse m , dont les opérateurs position et impulsion sont désignés respectivement⁹ par \mathbf{r}_0 et \mathbf{p}_0 . Cet atome, libre, est supposé en équilibre thermique à la température T .

L'opérateur associé à l'interaction du rayonnement avec le système est, à l'instant t , la densité

$$n(\mathbf{r}, t) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0(t)), \quad (3.10)$$

où $\mathbf{r}_0(t)$ est l'opérateur position à l'instant t . La transformée de Fourier spatiale de $n(\mathbf{r}, t)$, définie par

$$n(\mathbf{q}, t) = \int n(\mathbf{r}, t) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}, \quad (3.11)$$

est donnée par

$$n(\mathbf{q}, t) = e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_0(t)}. \quad (3.12)$$

De l'expression de $\mathbf{r}_0(t)$ pour un atome libre,

$$\mathbf{r}_0(t) = \mathbf{r}_0 + \frac{\mathbf{p}_0}{m} t, \quad (3.13)$$

on déduit

$$n(\mathbf{q}, t) = e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_0 + \frac{\mathbf{p}_0}{m} t)}. \quad (3.14)$$

Toutefois, pour expliciter $n(\mathbf{q}, t)$, il faut prendre quelques précautions, car les opérateurs \mathbf{r}_0 et \mathbf{p}_0 ne commutent pas. C'est pourquoi l'on fait appel à l'*identité de Glauber* : pour deux opérateurs A et B qui commutent chacun avec le commutateur $[A, B]$, on a

$$e^{A+B} = e^A e^B e^{-\frac{1}{2}[A, B]}. \quad (3.15)$$

Ceci conduit à

$$n(\mathbf{q}, t) = e^{\frac{it}{2m}(-2\mathbf{p}_0\cdot\mathbf{q} - \hbar q^2)} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_0}, \quad (3.16)$$

et, par suite, à

$$n(\mathbf{q}, t)n(-\mathbf{q}, 0) = e^{\frac{it}{2m}(-2\mathbf{p}_0\cdot\mathbf{q} - \hbar q^2)}, \quad (3.17)$$

expression qui ne fait intervenir que le seul opérateur \mathbf{p}_0 .

⁹ C'est pour éviter la confusion avec le point courant \mathbf{r} de l'espace que l'opérateur position de l'atome est désigné ici par \mathbf{r}_0 . Corrélativement, l'opérateur impulsion est désigné par \mathbf{p}_0 .

Il est maintenant aisé de calculer la fonction d'autocorrélation d'équilibre $\langle n(\mathbf{q}, t)n(-\mathbf{q}, 0) \rangle$, ainsi que la fonction de diffusion correspondante (ou facteur de structure dynamique) $S(\mathbf{q}, \omega)$, définie par

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \langle n(\mathbf{q}, t)n(-\mathbf{q}, 0) \rangle e^{i\omega t} dt. \quad (3.18)$$

On obtient, pour la fonction d'autocorrélation,

$$\langle n(\mathbf{q}, t)n(-\mathbf{q}, 0) \rangle = e^{-\frac{i\hbar q^2 t}{2m}} \frac{\int e^{-\frac{\beta p_0^2}{2m} - it \frac{\mathbf{q} \cdot \mathbf{p}_0}{m}} d\mathbf{p}_0}{\int e^{-\frac{\beta p_0^2}{2m}} d\mathbf{p}_0}, \quad (3.19)$$

soit

$$\langle n(\mathbf{q}, t)n(-\mathbf{q}, 0) \rangle = e^{-\frac{q^2}{2m} \left(\frac{t^2}{\beta} + i\hbar t \right)}, \quad (3.20)$$

et, pour la fonction de diffusion,

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \left(\frac{2\pi m\beta}{q^2} \right)^{1/2} e^{-\frac{m\beta}{2q^2} \left(\omega - \hbar \frac{q^2}{2m} \right)^2}. \quad (3.21)$$

À vecteur d'onde \mathbf{q} donné, $S(\mathbf{q}, \omega)$ est une fonction gaussienne de ω , centrée en $\omega = \hbar q^2/2m$, et dont la largeur, de l'ordre de $q(kT/m)^{1/2}$, augmente avec q et avec la température.

Pour le système considéré, qui possède clairement une symétrie d'inversion, $S(\mathbf{q}, \omega) = S(-\mathbf{q}, \omega)$. La propriété de bilan détaillé prend dans ce cas la forme $S(\mathbf{q}, \omega) = e^{\beta\hbar\omega} S(\mathbf{q}, -\omega)$. Ces deux relations se vérifient effectivement sur l'expression (3.21).

Notons enfin que la limite $m \rightarrow \infty$ correspond à la diffusion par un atome fixe. Le facteur de structure dynamique (3.21) devient dans cette limite¹⁰ $S(\mathbf{q}, \omega) = 2\pi\delta(\omega)$.

¹⁰ On utilise la formule

$$\delta(x) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} (\pi\epsilon)^{-1/2} \exp(-x^2/\epsilon).$$

Bibliographie

P.M. CHAIKIN and T.C. LUBENSKY, *Principles of condensed matter physics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.

D. FORSTER, *Hydrodynamic fluctuations, broken symmetries, and correlation functions*, Addison-Wesley, Reading, 1990.

R. KUBO, M. TODA and N. HASHITSUME, *Statistical physics II : nonequilibrium statistical mechanics*, Second edition, Springer-Verlag, Berlin, 1991.

S.W. LOVESEY, *Condensed matter physics : dynamic correlations*, The Benjamin/Cummings Publishing Company, Reading, 1980.

S.W. LOVESEY, *Condensed matter physics : dynamic correlations*, Second edition, The Benjamin/Cummings Publishing Company, Reading, 1986.

17. Théorie de la réponse linéaire (1) : réponse

1. Introduction

La méthode la plus couramment utilisée pour faire des mesures sur un système physique est de le soumettre à une force, et d'observer comment il y répond. Pour que le résultat de l'expérience reflète convenablement les propriétés intrinsèques du système, le champ extérieur doit être suffisamment faible pour que l'effet de la perturbation n'altère pas la nature du système. On est alors dans le domaine de la *réponse linéaire*.

Dans ce cadre général, trois types distincts de mesures peuvent être effectués : des mesures de *réponse* dans lesquelles on étudie l'évolution temporelle du système sous l'influence d'une force appliquée, des mesures de *susceptibilité* dans lesquelles on détermine la réponse du système à une force harmonique, et enfin des mesures de *relaxation* dans lesquelles, après avoir supprimé une force appliquée pendant un temps très long, on s'intéresse à l'évolution libre du système. Les résultats de ces trois types de mesures, étroitement liés entre eux dans le domaine linéaire, sont décrits respectivement par des *fonctions de réponse*, des *susceptibilités généralisées* et des *fonctions de relaxation*.

L'objet de la *théorie de la réponse linéaire* est le calcul explicite des fonctions de réponse, des susceptibilités généralisées et des fonctions de relaxation dans le régime linéaire : ces différentes quantités, reliées les unes aux autres, s'expriment alors en termes de fonctions de corrélation de variables dynamiques à l'équilibre thermodynamique.

Au niveau microscopique, les systèmes physiques sont généralement décrits par la mécanique quantique ; toutefois, dans certains cas, par exemple pour traiter les degrés de liberté de translation des molécules dans un gaz ou dans un liquide, il est possible d'utiliser des équations microscopiques classiques. Pour un système quantique, nous utiliserons le point de vue de Schrödinger, selon lequel les propriétés dynamiques du système sont déterminées à l'aide de l'opérateur densité dépendant du temps ; pour un système classique, nous adopterons le point de vue analogue, selon lequel le rôle de l'opérateur densité est joué par la fonction de distribution dans l'espace des phases. Ce sont ces quantités – opérateur densité ou fonction de distribution dans l'espace des phases –, dont nous allons tout d'abord déterminer l'évolution au premier ordre en perturbations, et qui, une fois connues, nous donneront accès aux valeurs moyennes des grandeurs physiques.

Pour simplifier, nous utiliserons pour déterminer l'évolution au premier ordre de l'opérateur densité ou de la fonction de distribution dans l'espace des phases le formalisme de l'opérateur de Liouville, qui permet de traiter formellement d'une manière unifiée les problèmes classiques et quantiques¹.

2. Évolution au premier ordre de l'opérateur densité

2.1. Position du problème : réponse linéaire d'un système isolé

Nous considérons un système physique, initialement à l'équilibre thermodynamique, décrit par un hamiltonien H_0 indépendant du temps. Le système, dont le nombre de particules est fixé², est en contact thermique avec un thermostat à la température T . Son opérateur densité est l'opérateur densité canonique

$$\rho_0 = Z^{-1} e^{-\beta H_0}, \quad \beta = (kT)^{-1}. \quad (2.1)$$

À partir d'un instant initial t_0 (que l'on fera tendre vers $-\infty$ à la fin des calculs), on isole le système en le séparant du thermostat, et on lui applique un champ extérieur $a(t)$, supposé pour le moment uniforme dans l'espace. La perturbation est décrite par le hamiltonien³

$$H_1(t) = -a(t) A, \quad (2.2)$$

où $a(t)$ est une fonction classique de t donnée, et A est l'opérateur hermitique⁴ associé à la grandeur conjuguée du champ $a(t)$. Le hamiltonien total devient alors

$$H = H_0 + H_1(t). \quad (2.3)$$

Pour $t > t_0$, le système est isolé et son opérateur densité obéit à l'équation de Liouville⁵

$$\frac{\partial \rho(t)}{\partial t} = -i\mathcal{L}\rho(t), \quad (2.4)$$

¹ Nous emploierons dans tous les cas, classiques ou quantiques, le terme d'opérateur densité et la notation $\rho(t)$. Pour un système classique, il s'agira bien entendu en fait de la fonction de distribution dans l'espace des phases.

² Nous ne traitons pas le cas des systèmes *ouverts*, qui peuvent échanger des particules avec un réservoir.

³ Les forces dont l'effet peut se décrire par un hamiltonien du type (2.2) sont appelées *forces mécaniques*. Il existe d'autres sortes de forces, dont l'effet ne peut s'exprimer de cette manière. Par exemple, des inhomogénéités de température ou de potentiel chimique contrôlées de l'extérieur produisent au sein d'un système des forces qui entraînent un flux de chaleur ou un flux de particules. De telles forces généralisées sont appelées *forces thermiques* internes. L'étude de la réponse à ce type de forces sera abordée au chapitre 22.

⁴ Plus généralement, le hamiltonien de perturbation peut se présenter comme une somme de termes du type $-\sum_i a_i(t) A_i$, l'effet de chacun d'entre eux pouvant être étudié séparément en régime linéaire. Dans une telle situation, chacun des opérateurs n'est pas nécessairement hermitique : par exemple, si $A_1 = A_2^\dagger$, on doit avoir $a_1 = a_2^*$.

⁵ L'équation (2.4) est valable en mécanique classique comme en mécanique quantique, à condition de définir l'opérateur de Liouville de manière appropriée (voir le chapitre 6).

où \mathcal{L} désigne l'opérateur de Liouville associé au hamiltonien total H . Nous nous proposons de déterminer la solution de l'équation (2.4) satisfaisant à la condition initiale

$$\rho(t_0) = \rho_0. \quad (2.5)$$

2.2. Évolution de l'opérateur densité en régime linéaire

L'opérateur de Liouville figurant dans l'équation (2.4) est la somme de deux termes,

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}_0 + \mathcal{L}_1, \quad (2.6)$$

cette décomposition correspondant à la décomposition (2.3) du hamiltonien. De même, l'opérateur densité peut s'écrire sous la forme

$$\rho(t) = \rho_0 + \delta\rho(t), \quad (2.7)$$

où la correction $\delta\rho(t)$ à l'opérateur densité d'équilibre est supposée du premier ordre en $a(t)$. En substituant les expressions (2.6) et (2.7) de \mathcal{L} et de $\rho(t)$ dans l'équation d'évolution (2.4), il vient, puisque $i\mathcal{L}_0\rho_0 = 0$,

$$\frac{\partial\delta\rho(t)}{\partial t} = -i\mathcal{L}_1\rho_0 - i\mathcal{L}_0\delta\rho(t) - i\mathcal{L}_1\delta\rho(t). \quad (2.8)$$

Dans la théorie de la réponse linéaire, on s'intéresse uniquement aux termes du premier ordre en $a(t)$. Le dernier terme de l'équation (2.8) peut donc être négligé. On a alors simplement à résoudre l'équation d'évolution

$$\frac{\partial\delta\rho(t)}{\partial t} = -i\mathcal{L}_1\rho_0 - i\mathcal{L}_0\delta\rho(t), \quad (2.9)$$

avec la condition initiale

$$\delta\rho(t_0) = 0. \quad (2.10)$$

Pour cela, posons $\delta\rho(t) = e^{-i\mathcal{L}_0 t} F(t)$. L'équation d'évolution de $F(t)$, qui s'écrit

$$\frac{\partial F(t)}{\partial t} = -ie^{i\mathcal{L}_0 t} \mathcal{L}_1 \rho_0, \quad (2.11)$$

s'intègre immédiatement compte tenu de la condition initiale $F(t_0) = 0$ (déduite de l'équation (2.10)) :

$$F(t) = -i \int_{t_0}^t e^{i\mathcal{L}_0 t'} \mathcal{L}_1 \rho_0 dt'. \quad (2.12)$$

On déduit de l'équation (2.12) l'expression au premier ordre de $\delta\rho(t)$:

$$\delta\rho(t) = -i \int_{t_0}^t e^{-i\mathcal{L}_0(t-t')} \mathcal{L}_1 \rho_0 dt'. \quad (2.13)$$

La simplification majeure provenant de l'hypothèse de linéarité est la présence dans l'exposant figurant dans l'équation (2.13) de l'opérateur de Liouville \mathcal{L}_0 associé au hamiltonien non perturbé H_0 .

Nous allons maintenant préciser la signification de $\mathcal{L}_1 \rho_0$ et l'expression de $\delta\rho(t)$. On a⁶ :

$$\mathcal{L}_1 \rho_0 = \frac{1}{\hbar} [H_1, \rho_0]. \quad (2.14)$$

L'équation (2.13) conduit donc à

$$\delta\rho(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t e^{-i\mathcal{L}_0(t-t')} [H_1, \rho_0] dt', \quad (2.15)$$

soit, en tenant compte de l'expression (2.2) de H_1 ,

$$\delta\rho(t) = \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t a(t') e^{-i\mathcal{L}_0(t-t')} [A, \rho_0] dt'. \quad (2.16)$$

Dans l'expression (2.16), l'opérateur A , écrit en représentation de Schrödinger, ne dépend pas du temps. Par ailleurs, l'opérateur de Liouville \mathcal{L}_0 n'agit que sur A et pas sur ρ_0 , puisque ρ_0 et H_0 commutent. On a donc :

$$\delta\rho(t) = \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t a(t') [A^I(t' - t), \rho_0] dt', \quad (2.17)$$

où $A^I(t) = e^{i\mathcal{L}_0 t} A = e^{iH_0 t/\hbar} A e^{-iH_0 t/\hbar}$ désigne l'opérateur A écrit en *représentation d'interaction* au temps t , c'est-à-dire en représentation de Heisenberg par rapport au hamiltonien non perturbé H_0 .

Après passage à la limite $t_0 \rightarrow -\infty$, il vient, pour la correction du premier ordre à l'opérateur densité ρ_0 :

$$\delta\rho(t) = \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t a(t') [A^I(t' - t), \rho_0] dt'. \quad (2.18)$$

3. Valeurs moyennes des grandeurs physiques en régime linéaire. Fonction de réponse linéaire

3.1. Formule de Kubo

On s'intéresse maintenant à l'effet de la perturbation décrite par le hamiltonien $H_1(t)$ sur l'évolution temporelle de la valeur moyenne hors d'équilibre

⁶ Les notations du cas quantique étant plus familières, c'est ce dernier que nous choisissons de développer ici, le cas classique étant traité dans l'Appendice 17.

$\langle B(t) \rangle_a$ d'une grandeur physique (observable) représentée par un opérateur hermitique B . La notation $B(t)$ désigne ici l'opérateur B en représentation de Heisenberg par rapport au hamiltonien total H en présence du champ extérieur. L'équation d'évolution de $B(t)$ est

$$i\hbar \frac{dB(t)}{dt} = [B(t), H]. \quad (3.1)$$

La valeur moyenne $\langle B(t) \rangle_a$ peut aussi s'écrire en représentation de Schrödinger comme

$$\langle B(t) \rangle_a = \text{Tr}(\rho(t)B), \quad (3.2)$$

où $\rho(t)$ est l'opérateur densité en présence du champ extérieur.

Il vient, en utilisant la décomposition (2.7) de $\rho(t)$,

$$\langle B(t) \rangle_a = \langle B \rangle + \text{Tr}(\delta\rho(t)B), \quad (3.3)$$

où $\langle B \rangle = \text{Tr}(\rho_0 B)$ désigne la valeur moyenne de B à l'équilibre thermodynamique. Nous supposons dorénavant pour simplifier que la grandeur B est centrée, c'est-à-dire que $\langle B \rangle = 0$.

La correction du premier ordre $\delta\rho(t)$ à l'opérateur densité d'équilibre étant donnée par la formule (2.18), on obtient

$$\langle B(t) \rangle_a = \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t a(t') \text{Tr}([A^I(t' - t), \rho_0] B) dt', \quad (3.4)$$

soit, en utilisant l'invariance de la trace par permutation circulaire des opérateurs,

$$\langle B(t) \rangle_a = \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t a(t') \text{Tr}([B, A^I(t' - t)]\rho_0) dt'. \quad (3.5)$$

La quantité $\text{Tr}([B, A^I(t' - t)]\rho_0)$ n'est autre que la valeur moyenne à l'équilibre $\langle [B, A^I(t' - t)] \rangle$. Il est donc possible d'effectuer une translation de ses arguments temporels sans la modifier et d'écrire :

$$\langle B(t) \rangle_a = \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t a(t') \langle [B^I(t - t'), A] \rangle dt'. \quad (3.6)$$

Autrement dit, au premier ordre en perturbations, la réponse $\langle B(t) \rangle_a$ est de la forme

$$\langle B(t) \rangle_a = \int_{-\infty}^{\infty} a(t') \tilde{\chi}_{BA}(t - t') dt', \quad (3.7)$$

où la *fonction de réponse* linéaire $\tilde{\chi}_{BA}(t)$ ne dépend que des propriétés du système non perturbé et s'exprime à l'aide d'une valeur moyenne à l'équilibre d'un commutateur de variables dynamiques⁷ :

$$\tilde{\chi}_{BA}(t) = \frac{i}{\hbar} \Theta(t) \langle [B^I(t), A] \rangle. \quad (3.8)$$

Dans la formule (3.8), $\Theta(t)$ désigne la fonction de Heaviside, et $B^I(t) = e^{iH_0t/\hbar} B e^{-iH_0t/\hbar}$ l'opérateur B en représentation d'interaction au temps t . La relation (3.8) est connue sous le nom de *formule de Kubo*⁸ pour la fonction de réponse quantique $\tilde{\chi}_{BA}(t)$.

Il est à noter que, si l'un ou l'autre des opérateurs A ou B commute avec H_0 , la fonction de réponse $\tilde{\chi}_{BA}(t)$ s'annule.

3.2. Expression de la fonction de réponse quantique $\tilde{\chi}_{BA}(t)$ à l'aide des états propres et des valeurs propres de H_0 .

En désignant par $\{|\phi_n\rangle\}$ une base d'états propres de H_0 , d'énergies E_n – base qui est aussi une base d'états propres de ρ_0 puisque ρ_0 et H_0 commutent –, on peut réécrire l'expression (3.8) de $\tilde{\chi}_{BA}(t)$ sous la forme

$$\tilde{\chi}_{BA}(t) = \frac{i}{\hbar} \Theta(t) \sum_n \langle \phi_n | [B(t), A] \rho_0 | \phi_n \rangle, \quad (3.9)$$

soit, en désignant par $\Pi_n = \langle \phi_n | \rho_0 | \phi_n \rangle$ la population à l'équilibre de l'état $|\phi_n\rangle$,

$$\tilde{\chi}_{BA}(t) = \frac{i}{\hbar} \Theta(t) \sum_{n,q} \Pi_n (B_{nq} A_{qn} e^{i\omega_{nq}t} - A_{nq} B_{qn} e^{i\omega_{qn}t}). \quad (3.10)$$

Dans la formule (3.10), les quantités $\omega_{nq} = (E_n - E_q)/\hbar$ sont les fréquences angulaires de Bohr du système. On peut aussi écrire, en intervertissant les indices n et q dans la deuxième somme,

$$\tilde{\chi}_{BA}(t) = \frac{i}{\hbar} \Theta(t) \sum_{n,q} (\Pi_n - \Pi_q) B_{nq} A_{qn} e^{i\omega_{nq}t}. \quad (3.11)$$

⁷ Tandis que $\langle B(t) \rangle_a$ désigne la valeur moyenne hors d'équilibre de B – la valeur moyenne à l'équilibre $\langle B \rangle$ ayant été supposée nulle –, une quantité telle que $\langle [B^I(t), A] \rangle$ désigne une moyenne à l'équilibre d'un commutateur de variables dynamiques en représentation d'interaction. Aucune confusion n'étant possible, nous supprimerons dorénavant l'indice supérieur I pour les opérateurs en représentation d'interaction figurant dans les fonctions de réponse et les fonctions de corrélation associées.

⁸ L'analogie classique de la formule (3.8) est donnée dans l'Appendice 17 (formule (A.17.12)).

La fonction de réponse quantique $\tilde{\chi}_{BA}(t)$ apparaît donc comme une superposition d'exponentielles oscillant aux fréquences angulaires de Bohr du système. Pour un système fini, le spectre de H_0 est discret. La fonction de réponse est alors une somme dénombrable de fonctions périodiques. Une telle fonction ne tend pas vers zéro lorsque $t \rightarrow \infty$: un système fini possède donc une “mémoire” infiniment longue⁹. Nous allons illustrer cette propriété de la fonction de réponse sur deux exemples simples.

- *Oscillateur harmonique non amorti*

La fonction de réponse $\tilde{\chi}_{xx}(t)$ d'un oscillateur harmonique non amorti de masse m et de fréquence angulaire propre ω_0 est une fonction sinusoïdale de fréquence angulaire ω_0 :

$$\tilde{\chi}_{xx}(t) = \Theta(t) \frac{\sin \omega_0 t}{m\omega_0}. \quad (3.12)$$

- *Atome perturbé par un champ électrique*

Revenons sur l'exemple¹⁰ de la fonction de réponse $\tilde{\chi}_{xx}(t)$ permettant de calculer, dans le cadre d'un modèle semi-classique, la polarisation d'un système atomique perturbé par un champ électrique. Nous avons traité cet exemple en calculant directement $\tilde{\chi}_{xx}(t)$, en ayant supposé que l'atome non perturbé se trouve initialement dans son état fondamental $|\phi_0\rangle$. L'opérateur densité correspondant est donc le projecteur $\rho_0 = |\phi_0\rangle\langle\phi_0|$. En d'autres termes, il s'agit d'un calcul à température nulle.

Les formules de Kubo (3.8) et (3.10) pour la fonction de réponse s'écrivent simplement dans ce cas

$$\tilde{\chi}_{BA}(t) = \frac{i}{\hbar} \Theta(t) \langle\phi_0|[B(t), A]|\phi_0\rangle, \quad (3.13)$$

et, les populations des différents niveaux étant $\Pi_0 = 1, \Pi_{n \neq 0} = 0$,

$$\tilde{\chi}_{BA}(t) = \frac{i}{\hbar} \Theta(t) \sum_n (B_{0n}A_{n0}e^{i\omega_{0n}t} - A_{0n}B_{n0}e^{i\omega_{n0}t}). \quad (3.14)$$

Ainsi, la fonction de réponse $\tilde{\chi}_{xx}(t)$ de l'atome initialement dans son état fondamental $|\phi_0\rangle$ et perturbé par un champ électrique est une somme de fonctions sinusoïdales,

$$\tilde{\chi}_{xx}(t) = \Theta(t) \frac{2}{\hbar} \sum_n |\langle\phi_0|x|\phi_n\rangle|^2 \sin \omega_{n0}t, \quad (3.15)$$

expression naturellement en accord avec le résultat du calcul direct.

⁹ Il faut bien noter qu'il s'agit ici d'un système fini décrit par un hamiltonien. Ceci exclut un système tel que l'oscillateur amorti par frottement fluide, pour lequel la fonction de réponse tend vers zéro lorsque $t \rightarrow \infty$, mais qui ne peut pas être décrit par un hamiltonien faisant intervenir un nombre fini de degrés de liberté.

¹⁰ Voir le chapitre 15.

4. Relation avec la fonction de corrélation canonique de Kubo

Les formules de Kubo (3.8) ou (3.11) pour $\tilde{\chi}_{BA}(t)$ ne font pas appel à la forme explicite de ρ_0 . Or celle-ci est connue : le système étant supposé initialement en équilibre avec un thermostat à la température T , ρ_0 est l'opérateur densité canonique (2.1). Corrélativement, la population à l'équilibre de l'état $|\phi_n\rangle$ est

$$\Pi_n = Z^{-1} e^{-\beta E_n}. \quad (4.1)$$

Dans ces conditions, la valeur moyenne à l'équilibre du commutateur $[B(t), A]$ intervenant dans l'expression (3.8) peut s'exprimer plus simplement comme une fonction de corrélation à l'équilibre de variables dynamiques.

Pour calculer $\langle [B(t), A] \rangle = \text{Tr}([A, \rho_0] B(t))$, nous utiliserons l'identité

$$[A, e^{-\beta H_0}] = e^{-\beta H_0} \int_0^\beta e^{\lambda H_0} [H_0, A] e^{-\lambda H_0} d\lambda, \quad (4.2)$$

qu'il est possible de vérifier facilement en calculant les éléments de matrice des deux membres sur la base $\{|\phi_n\rangle\}$. Compte tenu de cette relation ainsi que de l'équation d'évolution de l'opérateur A en représentation d'interaction, $i\hbar \dot{A} = [A, H_0]$, on peut écrire

$$[A, \rho_0] = -i\hbar \rho_0 \int_0^\beta e^{\lambda H_0} \dot{A} e^{-\lambda H_0} d\lambda. \quad (4.3)$$

La fonction de réponse apparaît ainsi sous la forme

$$\tilde{\chi}_{BA}(t) = \Theta(t) \int_0^\beta \langle e^{\lambda H_0} \dot{A} e^{-\lambda H_0} B(t) \rangle d\lambda. \quad (4.4)$$

La fonction de corrélation canonique de Kubo $\tilde{K}_{BA}(t)$ étant définie par

$$\tilde{K}_{BA}(t) = \frac{1}{\beta} \int_0^\beta \langle A(-i\hbar\lambda) B(t) \rangle d\lambda, \quad (4.5)$$

où $A(-i\hbar\lambda) = e^{\lambda H_0} A e^{-\lambda H_0}$ désigne l'opérateur A en représentation d'interaction au temps imaginaire $-i\hbar\lambda$, l'équation (4.4) montre que la fonction de réponse $\tilde{\chi}_{BA}(t)$ s'exprime de manière simple à l'aide de la fonction de corrélation canonique $\tilde{K}_{BA}(t)$:

$$\tilde{\chi}_{BA}(t) = \beta \Theta(t) \tilde{K}_{BA}(t). \quad (4.6)$$

5. Généralisation aux phénomènes non uniformes

La formule de Kubo pour la fonction de réponse se généralise naturellement au cas où le système est perturbé par un champ non homogène $a(\mathbf{r}, t)$. La perturbation est alors décrite par un hamiltonien de la forme

$$H_1(t) = - \int a(\mathbf{r}, t) A(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (5.1)$$

La réponse est dans ce cas à la fois non locale et retardée. Dans le domaine linéaire, la moyenne hors d'équilibre d'une grandeur centrée $B(\mathbf{r})$ s'écrit

$$\langle B(\mathbf{r}, t) \rangle_a = \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^{\infty} dt' \tilde{\chi}_{BA}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') a(\mathbf{r}', t'). \quad (5.2)$$

La fonction de réponse est donnée par la formule de Kubo suivante,

$$\tilde{\chi}_{BA}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') = \frac{i}{\hbar} \Theta(t - t') \langle [B(\mathbf{r}, t), A(\mathbf{r}', t')] \rangle, \quad (5.3)$$

qui est une généralisation naturelle de la formule (3.8). La fonction de réponse $\tilde{\chi}_{BA}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t')$ ne dépend que de $t - t'$. Si le système non perturbé est invariant par translation dans l'espace, $\tilde{\chi}_{BA}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t')$ ne dépend pas séparément de \mathbf{r} et de \mathbf{r}' , mais seulement de la différence $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$.

Pour conclure, insistons sur le fait que, dans la théorie de la réponse linéaire, la réponse du système à une excitation extérieure, traduisant donc une situation *hors d'équilibre*, s'exprime en termes de certaines moyennes à deux temps *dans l'état d'équilibre*, c'est-à-dire de fonctions de corrélations à l'équilibre. La valeur moyenne hors d'équilibre $\langle B(\mathbf{r}, t) \rangle_a$ d'une grandeur centrée $B(\mathbf{r})$, linéaire pour des excitations faibles, est calculée à l'aide d'une fonction de réponse $\tilde{\chi}_{BA}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t')$, causale et invariante par translation dans le temps – et, éventuellement, dans l'espace.

Appendice 17

Fonction de réponse classique

Les formules classiques pour la correction du premier ordre à la fonction de distribution $\delta\rho(t)$ et pour la fonction de réponse linéaire $\tilde{\chi}_{BA}(t)$ sont simples à obtenir. Elles se déduisent en effet des formules quantiques associées par la correspondance habituelle entre commutateurs et crochets de Poisson :

$$\boxed{\{ , \} \leftrightarrow \frac{i}{\hbar} [,] .} \quad (A.17.1)$$

Néanmoins, il est intéressant de les établir directement. Nous nous limitons ici au cas des systèmes spatialement homogènes.

1. Expression de $\delta\rho(t)$ en mécanique classique

On a

$$\mathcal{L}_1 \rho_0 = -i\{H_1, \rho_0\}, \quad (A.17.2)$$

et, par suite, d'après l'équation (2.13),

$$\delta\rho(t) = - \int_{t_0}^t e^{-i\mathcal{L}_0(t-t')} \{H_1, \rho_0\} dt'. \quad (A.17.3)$$

En tenant compte de l'expression (2.2) de H_1 , il vient :

$$\delta\rho(t) = \int_{t_0}^t a(t') e^{-i\mathcal{L}_0(t-t')} \{A, \rho_0\} dt'. \quad (A.17.4)$$

Ici également, l'opérateur de Liouville \mathcal{L}_0 n'agit que sur A et pas sur ρ_0 . On a donc

$$\delta\rho(t) = \int_{t_0}^t a(t') \{A^I(t' - t), \rho_0\} dt', \quad (A.17.5)$$

où $A^I(t) = e^{i\mathcal{L}_0 t} A$ désigne la variable dynamique A écrite dans l'analogie classique de la représentation d'interaction. Après passage à la limite $t_0 \rightarrow -\infty$, il vient :

$$\delta\rho(t) = \int_{-\infty}^t a(t') \{A^I(t' - t), \rho_0\} dt'. \quad (A.17.6)$$

2. Fonction de réponse classique

La grandeur B étant supposée centrée, sa valeur moyenne en présence du champ extérieur est

$$\langle B(t) \rangle_a = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \delta\rho(t) B dq dp. \quad (A.17.7)$$

Il vient, en utilisant l'expression (A.17.6) de $\delta\rho(t)$,

$$\langle B(t) \rangle_a = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{-\infty}^t a(t') dt' \int \{A^I(t' - t), \rho_0\} B dq dp. \quad (A.17.8)$$

On utilise alors la propriété suivante des crochets de Poisson¹¹ :

$$\int \{A, \rho_0\} B dq dp = - \int \{A, B\} \rho_0 dq dp. \quad (A.17.9)$$

On obtient ainsi

$$\langle B(t) \rangle_a = \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{-\infty}^t a(t') dt' \int \{B, A^I(t' - t)\} \rho_0 dq dp, \quad (A.17.10)$$

soit encore, par translation des arguments temporels de la fonction de corrélation d'équilibre $\langle \{B, A^I(t' - t)\} \rangle = (1/N! h^{3N}) \int \{B, A^I(t' - t)\} \rho_0 dq dp$,

$$\langle B(t) \rangle_a = \int_{-\infty}^t a(t') \langle \{B^I(t - t'), A\} \rangle dt'. \quad (A.17.11)$$

Ainsi, la fonction de réponse linéaire classique s'exprime à l'aide d'une valeur moyenne à l'équilibre d'un crochet de Poisson de variables dynamiques¹² :

$$\tilde{\chi}_{BA}(t) = \Theta(t) \langle \{B(t), A\} \rangle \quad (A.17.12)$$

3. Expression de $\tilde{\chi}_{BA}(t)$ à l'aide d'une fonction de corrélation

Comme la fonction de distribution ρ_0 correspond à l'équilibre canonique, la fonction de réponse (formule (A.17.12)) peut se mettre sous la forme plus simple

$$\tilde{\chi}_{BA}(t) = \beta \Theta(t) \langle B(t) \dot{A} \rangle. \quad (A.17.13)$$

¹¹ Cette identité se démontre en utilisant des intégrations par parties, et le fait que la fonction de distribution ρ_0 s'annule pour $q_i = \pm\infty$ ou $p_i = \pm\infty$.

¹² Voir la note 7.

Pour le montrer, on part de la formule (A.17.12), qui fait intervenir la valeur moyenne du crochet de Poisson $\{B(t), A\}$, soit

$$\langle \{B(t), A\} \rangle = \frac{1}{N!h^{3N}} \int \{B(t), A\} \rho_0 dq dp = \frac{1}{N!h^{3N}} \int \{A, \rho_0\} B(t) dq dp. \quad (A.17.14)$$

On a, par définition des crochets de Poisson,

$$\{A, \rho_0\} = \sum_i \frac{\partial A}{\partial p_i} \frac{\partial \rho_0}{\partial q_i} - \frac{\partial A}{\partial q_i} \frac{\partial \rho_0}{\partial p_i}, \quad (A.17.15)$$

où l'indice i repère les différents degrés de liberté du système de hamiltonien H_0 . Comme ρ_0 est la fonction de distribution canonique, on a

$$\frac{\partial \rho_0}{\partial q_i} = -\beta \rho_0 \frac{\partial H_0}{\partial q_i}, \quad \frac{\partial \rho_0}{\partial p_i} = -\beta \rho_0 \frac{\partial H_0}{\partial p_i}, \quad (A.17.16)$$

soit

$$\{A, \rho_0\} = -\beta \rho_0 \{A, H_0\}. \quad (A.17.17)$$

Compte tenu de l'équation d'évolution de la variable dynamique A ,

$$\dot{A} = \{H_0, A\}, \quad (A.17.18)$$

l'équation (A.17.17) peut se réécrire

$$\{A, \rho_0\} = \beta \rho_0 \dot{A}. \quad (A.17.19)$$

On obtient finalement

$$\langle \{B(t), A\} \rangle = \beta \langle \dot{A} B(t) \rangle, \quad (A.17.20)$$

ce qui démontre la formule (A.17.13). Celle-ci se déduit d'ailleurs facilement de l'expression quantique correspondante (4.6) : en effet, dans le cas classique, les différents opérateurs commutent et la fonction de corrélation canonique de Kubo $\tilde{K}_{BA}(t)$ s'identifie avec $\langle \dot{A} B(t) \rangle$.

Bibliographie

- P.M. CHAIKIN and T.C. LUBENSKY, *Principles of condensed matter physics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
- C. COHEN-TANNOUJJI, *Cours du Collège de France*, non publié, 1977–1978.
- S. DATTA GUPTA, *Relaxation phenomena in condensed matter physics*, Academic Press, Orlando, 1987.
- D. FORSTER, *Hydrodynamic fluctuations, broken symmetries, and correlation functions*, Addison-Wesley, Reading, 1990.
- R. KUBO, *Statistical-mechanical theory of irreversible processes. I. General theory and simple applications to magnetic and conduction problems*, J. Phys. Soc. Japan **12**, 570 (1957).
- R. KUBO, M. TODA and N. HASHITSUME, *Statistical physics II : nonequilibrium statistical mechanics*, Second edition, Springer-Verlag, Berlin, 1991.
- P.C. MARTIN, *Measurements and correlation functions*, Les Houches 1967, C. DE WITT et R. BALIAN Editors, Gordon and Breach, New York, 1968.
- M. PLISCHKE and B. BERGERSEN, *Equilibrium statistical physics*, Second edition, World Scientific, Singapour, 1994.

18. Théorie de la réponse linéaire (2) : susceptibilité et relaxation

1. Susceptibilité généralisée

La réponse $\langle B(t) \rangle_a$ à un champ appliqué $a(t)$ de transformée de Fourier $a(\omega) = \int a(t) e^{i\omega t} dt$, conjugué d'une grandeur A , a pour transformée de Fourier :

$$\langle B(\omega) \rangle_a = \chi_{BA}(\omega) a(\omega). \quad (1.1)$$

La susceptibilité généralisée $\chi_{BA}(\omega)$ est définie par

$$\chi_{BA}(\omega) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \chi_{BA}(\omega + i\epsilon), \quad (1.2)$$

où

$$\chi_{BA}(\omega + i\epsilon) = \int_0^\infty \tilde{\chi}_{BA}(t) e^{i\omega t} e^{-\epsilon t} dt. \quad (1.3)$$

La susceptibilité généralisée $\chi_{BA}(\omega)$ est ainsi la transformée de Fourier – au sens des distributions – de la fonction de réponse $\tilde{\chi}_{BA}(t)$.

Grâce aux formules de Kubo¹, on dispose d'une expression explicite de $\tilde{\chi}_{BA}(t)$. Pour un système quantique², la formule de Kubo pour $\tilde{\chi}_{BA}(t)$ peut être détaillée en une expression³ faisant intervenir les états propres et les valeurs propres de H_0 , à laquelle il correspond pour $\chi_{BA}(\omega)$ l'expression :

$$\chi_{BA}(\omega) = \frac{1}{\hbar} \sum_{n,q} (\Pi_n - \Pi_q) B_{nq} A_{qn} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{\omega_{qn} - \omega - i\epsilon}. \quad (1.4)$$

Rappelons qu'il est possible, z étant l'affixe d'un point du demi-plan complexe supérieur, de définir la transformée de Fourier-Laplace $\chi_{BA}(z)$ de $\tilde{\chi}_{BA}(t)$ par l'intégrale

$$\chi_{BA}(z) = \int_0^\infty \tilde{\chi}_{BA}(t) e^{izt} dt, \quad \Im z > 0. \quad (1.5)$$

¹ Voir les équations (3.8) et (A.17.12) du chapitre 17 respectivement dans les cas quantique et classique.

² Nous nous limiterons ici à ce cas.

³ Voir la formule (3.11) du chapitre 17. Les notations sont celles de ce chapitre.

En utilisant de nouveau l'expression de $\tilde{\chi}_{BA}(t)$ faisant intervenir les états propres et les valeurs propres de H_0 , on obtient :

$$\chi_{BA}(z) = \frac{1}{\hbar} \sum_{n,q} (\Pi_n - \Pi_q) B_{nq} A_{qn} \frac{1}{\omega_{qn} - z}. \quad (1.6)$$

Cette formule fait clairement apparaître les singularités de $\chi_{BA}(z)$: à chaque fréquence angulaire de Bohr ω_{qn} du système est associé un pôle sur l'axe réel. Pour un système fini décrit par un hamiltonien, ces pôles restent séparés les uns des autres par une distance minimale. Il est alors possible de définir $\chi_{BA}(z)$ dans tout le plan complexe – à l'exception des pôles – par prolongement analytique direct de la formule (1.6).

Revenons sur les deux exemples simples considérés précédemment⁴.

- *Oscillateur harmonique non amorti*

Pour un oscillateur harmonique non amorti de masse m et de fréquence angulaire propre ω_0 , on a, pour tout $z \neq \pm \omega_0$,

$$\chi_{xx}(z) = \frac{1}{2m\omega_0} \left[-\frac{1}{z - \omega_0} + \frac{1}{z + \omega_0} \right]. \quad (1.7)$$

- *Atome perturbé par un champ électrique*

Pour un atome, initialement dans son état fondamental $|\phi_0\rangle$, et perturbé par un champ électrique, on a, pour tout $z \neq \pm \omega_{n0}$,

$$\chi_{xx}(z) = \frac{1}{\hbar} \sum_n |\langle \phi_0 | x | \phi_n \rangle|^2 \left[-\frac{1}{z - \omega_{n0}} + \frac{1}{z + \omega_{n0}} \right]. \quad (1.8)$$

Lorsque la taille du système tend vers l'infini, les pôles se resserrent. À la limite d'un système infini, ils forment un continuum. L'ensemble discret de pôles devient alors une coupure, et la formule (1.6) pour $\chi_{BA}(z)$ n'est valable que pour $\Im m z \neq 0$. Il convient dans ce cas d'introduire une fonction caractérisant la densité de pôles sur l'axe réel en fonction de ω : c'est la *densité spectrale* $\xi_{BA}(\omega)$.

2. Densité spectrale

2.1. Définition

On appelle densité spectrale la fonction

$$\xi_{BA}(\omega) = \frac{\pi}{\hbar} \sum_{n,q} (\Pi_n - \Pi_q) B_{nq} A_{qn} \delta(\omega_{qn} - \omega). \quad (2.1)$$

⁴ Voir le chapitre 17.

Dans cette double somme, seuls les termes avec $n \neq q$ ont une contribution non nulle. La densité spectrale, comme la fonction de réponse, s'annule si l'un ou l'autre des opérateurs A ou B commute avec H_0 . On peut donc aussi écrire

$$\xi_{BA}(\omega) = \frac{\pi}{\hbar} \sum_{n,q} (\Pi_n - \Pi_q) (B_{nq} - B_{nq}^0) (A_{qn} - A_{qn}^0) \delta(\omega_{qn} - \omega), \quad (2.2)$$

où A^0 et B^0 désignent les parties diagonales de A et de B sur la base propre de H_0 . Par ailleurs, on a la propriété⁵ :

$$\xi_{BA}^*(\omega) = \xi_{AB}(\omega). \quad (2.3)$$

La transformée de Fourier inverse de la densité spectrale, appelée *fonction spectrale* et notée $\tilde{\xi}_{BA}(t)$, est, par définition,

$$\tilde{\xi}_{BA}(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \xi_{BA}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega. \quad (2.4)$$

En reportant dans cette formule l'expression (2.1) de $\xi_{BA}(\omega)$, on vérifie que

$$\tilde{\xi}_{BA}(t) = \frac{1}{2\hbar} \langle [B(t), A] \rangle. \quad (2.5)$$

La fonction spectrale est donc, au facteur $1/2\hbar$ près, la valeur moyenne à l'équilibre du commutateur $[B(t), A]$. En comparant avec la formule de Kubo pour la fonction de réponse, on vérifie que

$$\tilde{\chi}_{BA}(t) = 2i\Theta(t) \tilde{\xi}_{BA}(t). \quad (2.6)$$

2.2. Représentation spectrale de $\chi_{BA}(z)$

L'expression (1.6) de $\chi_{BA}(z)$ permet d'écrire, pour $\Im m z > 0$,

$$\chi_{BA}(z) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\xi_{BA}(\omega)}{\omega - z} d\omega. \quad (2.7)$$

À la différence de la formule (1.5), qui n'est applicable que pour $\Im m z > 0$, la représentation spectrale (2.7) permet de définir $\chi_{BA}(z)$, non seulement dans

⁵ Comme au chapitre 17, les opérateurs A et B sont supposés hermitiques.

le demi-plan complexe supérieur, mais également dans le demi-plan complexe inférieur. On a la propriété, valable pour tout z en dehors de l'axe réel :

$$\chi_{BA}^*(z) = \chi_{AB}(z^*). \quad (2.8)$$

Sur l'axe réel, on a, d'après les formules (1.2) et (2.7),

$$\chi_{BA}(\omega) = \frac{1}{\pi} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int \frac{\xi_{BA}(\omega')}{\omega' - \omega - i\epsilon} d\omega'. \quad (2.9)$$

La fonction $\chi_{BA}(z)$ atteint des valeurs différentes de part et d'autre de la coupure :

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \chi_{BA}(\omega + i\epsilon) \neq \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \chi_{BA}(\omega - i\epsilon). \quad (2.10)$$

On vérifie facilement⁶ que

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} (\chi_{BA}(\omega + i\epsilon) - \chi_{BA}(\omega - i\epsilon)) = 2i \xi_{BA}(\omega). \quad (2.11)$$

La densité spectrale $\xi_{BA}(\omega)$ représente donc, au facteur $1/2i$ près, la différence entre les valeurs prises par $\chi_{BA}(z)$ au bord supérieur et au bord inférieur de la coupure au point d'abscisse $\omega = \Re z$.

Analysant plus en détail l'équation (2.11), on note que le premier terme du membre de gauche n'est autre que $\chi_{BA}(\omega)$, tandis que le second terme, qui fait intervenir $\chi_{BA}(\omega - i\epsilon) = \chi_{AB}^*(\omega + i\epsilon)$, est égal à

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \chi_{BA}(\omega - i\epsilon) = \chi_{AB}^*(\omega). \quad (2.12)$$

La formule (2.11) pour $\xi_{BA}(\omega)$ s'écrit donc :

$$\xi_{BA}(\omega) = \frac{1}{2i} [\chi_{BA}(\omega) - \chi_{AB}^*(\omega)]. \quad (2.13)$$

Comme les susceptibilités $\chi_{BA}(\omega)$ et $\chi_{AB}(\omega)$ ne sont pas en général égales, la densité spectrale $\xi_{BA}(\omega)$ ne s'identifie pas en général avec la partie imaginaire de $\chi_{BA}(\omega)$. Toutefois, dans le cas particulier où $B = A$, on a

$$\xi_{AA}(\omega) = \Im \chi_{AA}(\omega) = \chi_{AA}''(\omega). \quad (2.14)$$

⁶ On utilise la formule

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{\omega' - \omega \pm i\epsilon} = \text{vp} \frac{1}{\omega' - \omega} \mp i\pi\delta(\omega' - \omega).$$

Ce cas se présente lorsque l'on cherche à étudier la réponse d'une grandeur A représentée par un opérateur hermitique à son champ extérieur conjugué, par exemple dans l'étude de la polarisation électrique ou de l'aimantation.

2.3. Exemples

Dans le cas d'un système fini, $\xi_{BA}(\omega)$ est une somme dénombrable de distributions de Dirac. Ce n'est donc pas une fonction, mais une distribution. Reprenons les deux exemples précédents.

- *Oscillateur harmonique non amorti*

Pour un oscillateur harmonique non amorti de masse m et de fréquence angulaire propre ω_0 , on a :

$$\xi_{xx}(\omega) = \chi''_{xx}(\omega) = \frac{\pi}{2m\omega_0} [\delta(\omega - \omega_0) - \delta(\omega + \omega_0)]. \quad (2.15)$$

- *Atome perturbé par un champ électrique*

La densité spectrale $\xi_{xx}(\omega)$ pour un atome, initialement dans son état fondamental $|\phi_0\rangle$, et perturbé par un champ électrique, s'écrit

$$\xi_{xx}(\omega) = \chi''_{xx}(\omega) = \frac{\pi}{\hbar} \sum_n |\langle \phi_0 | x | \phi_n \rangle|^2 [\delta(\omega - \omega_{n0}) - \delta(\omega + \omega_{n0})]. \quad (2.16)$$

3. Relaxation

Lors d'une mesure de relaxation, le système est tout d'abord soumis à un champ $a(t)$ pendant un temps suffisamment long. Ce champ est ensuite soudainement coupé, et l'on mesure alors la relaxation d'une grandeur physique B , c'est-à-dire l'évolution de la valeur moyenne hors d'équilibre $\langle B(t) \rangle_a$.

3.1. Dépendance en temps du champ appliqué

Pour décrire un tel comportement temporel du champ, on peut par exemple prendre celui-ci sous la forme

$$a(t) = a e^{\eta t} \Theta(-t), \quad \eta > 0. \quad (3.1)$$

À l'instant initial, pris égal à $-\infty$, le système est en équilibre thermodynamique avec un thermostat. On isole alors le système du thermostat et on établit le champ $a(t)$, qui atteint sa valeur finale a en un temps caractéristique de l'ordre de η^{-1} (Fig. 1).

Le système s'écarte ainsi progressivement de l'état d'équilibre initial. Dans la limite $\eta \rightarrow 0^+$, la perturbation, variant extrêmement lentement, est établie adiabatiquement. L'état hors d'équilibre atteint par le système à l'instant $t = 0$

Fig. 1. Le champ appliqué $a(t)$ en fonction du temps

– et notamment la valeur moyenne $\langle B(0) \rangle_a$ – peut être déterminé à l'aide de la susceptibilité statique $\chi_{BA}(\omega = 0)$.

À l'instant $t = 0$, on coupe brusquement le champ $a(t)$. Le système évolue alors librement, c'est-à-dire sous l'effet du hamiltonien non perturbé H_0 seul. Le comportement de $\langle B(t) \rangle_a$ pour $t > 0$ décrit la relaxation de la grandeur B à partir de l'état hors d'équilibre atteint à $t = 0$.

3.2. Détermination de $\langle B(t) \rangle_a$

La valeur moyenne $\langle B(t) \rangle_a$ de la grandeur B – supposée centrée – est donnée en régime linéaire par

$$\langle B(t) \rangle_a = a \int_{-\infty}^{\infty} e^{\eta t'} \Theta(-t') \tilde{\chi}_{BA}(t - t') dt', \quad (3.2)$$

soit

$$\langle B(t) \rangle_a = a e^{\eta t} \int_t^{\infty} \tilde{\chi}_{BA}(t') e^{-\eta t'} dt'. \quad (3.3)$$

- Pour $t \leq 0$, la formule (3.3) se réduit à

$$\langle B(t) \rangle_a = a e^{\eta t} \int_0^{\infty} \tilde{\chi}_{BA}(t') e^{-\eta t'} dt'. \quad (3.4)$$

Jusqu'ici, η est fixé, et représente l'inverse du temps d'établissement du champ appliqué. À la limite $\eta \rightarrow 0^+$, $\langle B(t) \rangle_a$ pour $t \leq 0$ est le produit de l'amplitude a du champ extérieur par la susceptibilité statique $\chi_{BA}(\omega = 0)$:

$$\boxed{\langle B(t) \rangle_a = a \chi_{BA}(\omega = 0), \quad t \leq 0.} \quad (3.5)$$

- Pour $t \geq 0$ et η fixé, on peut réécrire la formule (3.3) sous la forme d'une différence de deux termes :

$$\langle B(t) \rangle_a = a e^{\eta t} \int_0^{\infty} \tilde{\chi}_{BA}(t') e^{-\eta t'} dt' - a e^{\eta t} \int_0^t \tilde{\chi}_{BA}(t') e^{-\eta t'} dt'. \quad (3.6)$$

Dans la limite $\eta \rightarrow 0^+$, on obtient

$$\langle B(t) \rangle_a = a \chi_{BA}(\omega = 0) - a \int_0^t \tilde{\chi}_{BA}(t') dt'. \quad (3.7)$$

En utilisant l'expression de la fonction de réponse $\tilde{\chi}_{BA}(t)$ à l'aide de la fonction de corrélation canonique⁷ $\tilde{K}_{BA}(t)$, et en tenant compte des propriétés des fonctions de corrélation à l'équilibre⁸, on peut écrire

$$\tilde{\chi}_{BA}(t) = -\Theta(t) \int_0^\beta \langle A(-i\hbar\lambda) \dot{B}(t) \rangle d\lambda. \quad (3.8)$$

En effectuant l'intégration sur le temps, on obtient

$$\int_0^t \tilde{\chi}_{BA}(t') dt' = \int_0^\beta \langle A(-i\hbar\lambda) B \rangle d\lambda - \int_0^\beta \langle A(-i\hbar\lambda) B(t) \rangle d\lambda. \quad (3.9)$$

Par suite, pour $t \geq 0$, la valeur moyenne hors d'équilibre $\langle B(t) \rangle_a$ est donnée par

$$\langle B(t) \rangle_a = a \chi_{BA}(\omega = 0) + a \int_0^\beta \langle A(-i\hbar\lambda) B(t) \rangle d\lambda - a \int_0^\beta \langle A(-i\hbar\lambda) B \rangle d\lambda.$$

(3.10)

3.3. Calcul de la susceptibilité statique $\chi_{BA}(\omega = 0)$

Pour poursuivre le calcul, il faut disposer d'une expression explicite de la susceptibilité statique. Pour l'obtenir, on part de la représentation spectrale⁹ de $\chi_{BA}(\omega = 0)$:

$$\chi_{BA}(\omega = 0) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\xi_{BA}(\omega)}{\omega} d\omega. \quad (3.11)$$

Tenant compte de ce que, dans l'expression (2.1) de $\xi_{BA}(\omega)$ sous la forme d'une double somme, seuls les termes avec $n \neq q$ ont une contribution non nulle, on peut écrire

$$\frac{1}{\pi} \frac{\xi_{BA}(\omega)}{\omega} = \frac{1}{\hbar} \sum_{n \neq q} (\Pi_n - \Pi_q) B_{nq} A_{qn} \frac{1}{\omega_{qn}} \delta(\omega_{qn} - \omega). \quad (3.12)$$

⁷ Voir le chapitre 17.

⁸ Voir le chapitre 16.

⁹ L'intégrale de la formule (3.11) est convergente. En effet, la définition (2.1) de la densité spectrale montre que cette quantité s'annule pour $\omega = 0$. Donc la fonction $\xi_{BA}(\omega)/\omega$ n'est en général pas singulière lorsque $\omega \rightarrow 0$.

Il est commode à ce stade d'introduire les parties diagonales A^0 et B^0 de A et de B sur la base propre de H_0 , et de réécrire l'expression (3.12) sous la forme

$$\frac{1}{\pi} \frac{\xi_{BA}(\omega)}{\omega} = \frac{1}{\hbar} \sum_{n,q} (\Pi_n - \Pi_q) (B_{nq} - B_{nq}^0) (A_{qn} - A_{qn}^0) \frac{1}{\omega_{qn}} \delta(\omega_{qn} - \omega), \quad (3.13)$$

où la double somme ne contient plus la restriction $n \neq q$.

Tenant compte de l'expression $\Pi_n = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n}$ des populations d'équilibre canonique, on a :

$$\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\xi_{BA}(\omega)}{\omega} d\omega = Z^{-1} \sum_{n,q} \frac{e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_q}}{E_q - E_n} (B_{nq} - B_{nq}^0) (A_{qn} - A_{qn}^0). \quad (3.14)$$

En utilisant ensuite l'identité

$$\frac{e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_q}}{E_q - E_n} = e^{-\beta E_q} \int_0^\beta e^{\lambda(E_q - E_n)} d\lambda, \quad (3.15)$$

on obtient

$$\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\xi_{BA}(\omega)}{\omega} d\omega = \int_0^\beta d\lambda Z^{-1} \sum_{n,q} e^{-\beta E_q} e^{\lambda(E_q - E_n)} (B_{nq} - B_{nq}^0) (A_{qn} - A_{qn}^0), \quad (3.16)$$

c'est-à-dire

$$\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\xi_{BA}(\omega)}{\omega} d\omega = \int_0^\beta \langle e^{\lambda H_0} (A - A^0) e^{-\lambda H_0} (B - B^0) \rangle d\lambda. \quad (3.17)$$

On reconnaît dans le membre de droite, à un facteur β près, la fonction de corrélation canonique $\tilde{K}_{B-B^0, A-A^0}(t=0)$. On a donc

$$\chi_{BA}(\omega=0) = \beta \tilde{K}_{B-B^0, A-A^0}(t=0). \quad (3.18)$$

Comme

$$\langle e^{\lambda H_0} (A - A^0) e^{-\lambda H_0} (B - B^0) \rangle = \langle A(-i\hbar\lambda)B \rangle - \langle A^0 B^0 \rangle, \quad (3.19)$$

on peut aussi écrire la susceptibilité statique sous la forme

$$\chi_{BA}(\omega=0) = \int_0^\beta \langle A(-i\hbar\lambda)B \rangle d\lambda - \beta \langle A^0 B^0 \rangle. \quad (3.20)$$

3.4. Expression de $\langle B(t) \rangle_a$ pour $t \geq 0$ à l'aide de la fonction de relaxation

Introduisant l'expression (3.20) de $\chi_{BA}(\omega = 0)$ dans la formule (3.10), on obtient

$$\langle B(t) \rangle_a = a \int_0^\beta \langle A(-i\hbar\lambda)B(t) \rangle d\lambda - a\beta \langle A^0 B^0 \rangle, \quad (3.21)$$

soit

$$\langle B(t) \rangle_a = a\beta \tilde{K}_{B-B^0, A-A^0}(t), \quad t \geq 0. \quad (3.22)$$

La relaxation de la valeur moyenne de la grandeur B pour $t \geq 0$ fait donc intervenir la fonction de corrélation canonique $\tilde{K}_{B-B^0, A-A^0}(t)$. Celle-ci est appelée pour cette raison *fonction de relaxation*. La formule (3.22) est la *formule de Kubo* pour la relaxation.

Regroupant les résultats (3.5) et (3.22) pour $\langle B(t) \rangle_a$ – la susceptibilité statique étant donnée par la formule (3.20) –, on obtient finalement

$$\langle B(t) \rangle_a = \begin{cases} a\beta \tilde{K}_{B-B^0, A-A^0}(t=0), & t \leq 0, \\ a\beta \tilde{K}_{B-B^0, A-A^0}(t), & t \geq 0. \end{cases} \quad (3.23)$$

On retrouve naturellement le fait que, si l'un ou l'autre des opérateurs A ou B commute avec H_0 , la valeur moyenne $\langle B(t) \rangle_a$ s'annule.

3.5. Calcul de la transformée de Fourier-Laplace $\langle B(z) \rangle_a$ de $\langle B(t) \rangle_a$

Certains problèmes de relaxation en régime linéaire peuvent se traiter en cherchant tout d'abord à obtenir la transformée de Fourier-Laplace de $\langle B(t) \rangle_a$, définie par

$$\langle B(z) \rangle_a = \int_0^\infty \langle B(t) \rangle_a e^{izt} dt, \quad \Im z > 0. \quad (3.24)$$

Dans ces problèmes, il est en effet possible de calculer directement $\langle B(z) \rangle_a$ à partir des équations linéarisées du mouvement. Cette quantité une fois connue, on “remonte” à $\langle B(t) \rangle_a$ par transformation de Laplace inverse.

Par ailleurs, dans le domaine linéaire, il est aussi possible de calculer $\langle B(z) \rangle_a$ à partir de l'expression (3.7) de $\langle B(t) \rangle_a$ pour $t > 0$. Il vient ainsi

$$\langle B(z) \rangle_a = \frac{\langle B(t=0) \rangle_a}{iz} \left[\frac{\chi_{BA}(z)}{\chi_{BA}(z=0)} - 1 \right]. \quad (3.25)$$

Cette dernière formule contient naturellement la même information que la formule (3.7) pour $\langle B(t) \rangle_a$. Elle peut apparaître comme plus “esthétique” que cette

dernière. Cependant elle se complique beaucoup lorsqu'interviennent plusieurs "opérateurs d'entrée", autrement dit lorsque le hamiltonien de perturbation est de la forme $-\sum_i a_i(t)A_i$.

La comparaison entre, d'une part la quantité $\langle B(z) \rangle_a$ calculée directement à partir des équations linéarisées du mouvement et, d'autre part, l'expression (3.25) de cette même quantité, permet d'obtenir une expression de $\chi_{BA}(z)$. Cette méthode est effectivement utilisée dans l'étude des fluctuations hydrodynamiques¹⁰ – où, par ailleurs, intervient une dépendance supplémentaire par rapport au vecteur d'onde.

¹⁰ C'est ainsi par exemple que l'on peut calculer le facteur de structure dynamique dans un liquide (voir le chapitre 24).

Bibliographie

- P.M. CHAIKIN and T.C. LUBENSKY, *Principles of condensed matter physics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
- C. COHEN-TANNOUJJI, *Cours du Collège de France*, non publié, 1977–1978.
- S. DATTA GUPTA, *Relaxation phenomena in condensed matter physics*, Academic Press, Orlando, 1987.
- D. FORSTER, *Hydrodynamic fluctuations, broken symmetries, and correlation functions*, Addison-Wesley, Reading, 1990.
- R. KUBO, *Statistical-mechanical theory of irreversible processes. I. General theory and simple applications to magnetic and conduction problems*, J. Phys. Soc. Japan **12**, 570 (1957).
- R. KUBO, M. TODA and N. HASHITSUME, *Statistical physics II : nonequilibrium statistical mechanics*, Second edition, Springer-Verlag, Berlin, 1991.
- P.C. MARTIN, *Measurements and correlation functions*, Les Houches 1967, C. DE WITT and R. BALIAN Editors, Gordon and Breach, New York, 1968.
- M. PLISCHKE and B. BERGERSEN, *Equilibrium statistical physics*, Second edition, World Scientific, Singapour, 1994.

19. Théorie de la réponse linéaire (3) : théorème de fluctuation-dissipation

1. Dissipation

Dans un système de taille infinie couplé à un champ extérieur, l'énergie absorbée est finalement transformée en chaleur : elle est dissipée de manière irréversible au sein du système. En régime linéaire, la *dissipation d'énergie* dans un système perturbé est reliée directement à la susceptibilité généralisée. C'est pourquoi, pour déterminer expérimentalement cette dernière quantité, on mesure la puissance absorbée, c'est-à-dire le taux d'absorption d'énergie.

1.1. Puissance dissipée : calcul direct

Considérons un système de hamiltonien non perturbé H_0 soumis à une perturbation supposée pour simplifier uniforme dans l'espace. Nous nous limitons ici au cas où la perturbation est décrite par le hamiltonien

$$H_1(t) = -a(t) A, \quad (1.1)$$

dans lequel l'opérateur A est supposé hermitique, et où la seule grandeur perturbée à considérer est la grandeur A elle-même¹.

- La puissance absorbée par le système est² :

$$\frac{dW}{dt} = a(t) \frac{d\langle A(t) \rangle_a}{dt}. \quad (1.2)$$

Dans un régime harmonique stationnaire à la fréquence angulaire ω , dans lequel $a(t) = \Re e(a e^{-i\omega t})$, on a

$$\langle A(t) \rangle_a = \Re e(a e^{-i\omega t} \chi_{AA}(\omega)) \quad (1.3)$$

¹ Il est possible de généraliser l'étude au cas où le hamiltonien de perturbation se présente comme une somme de termes du type $-\sum_j a_j(t) A_j$. Il est alors nécessaire de prendre en compte dans le calcul de la dissipation les diverses observables A_i et les diverses susceptibilités $\chi_{ij}(\omega)$.

² Voir le chapitre 15.

et donc, pour une amplitude a réelle,

$$\frac{dW}{dt} = a^2 \omega \cos \omega t (-\chi'_{AA}(\omega) \sin \omega t + \chi''_{AA}(\omega) \cos \omega t). \quad (1.4)$$

La puissance moyenne dissipée est :

$$\boxed{\frac{\overline{dW}}{dt} = \frac{1}{2} a^2 \omega \chi''_{AA}(\omega).} \quad (1.5)$$

La dissipation d'énergie dans le système soumis à une perturbation harmonique $-aA \cos \omega t$ est proportionnelle à $\omega \chi''_{AA}(\omega)$.

• Il est possible d'obtenir la puissance moyenne dissipée d'une autre manière, en considérant comme "système" – au sens de la thermodynamique – le système de hamiltonien non perturbé H_0 placé dans le champ extérieur appliqué $a(t)$. Désignant par $E_{\text{tot.}}$ l'énergie de l'ensemble, c'est-à-dire la somme de l'énergie correspondant au hamiltonien H_0 et de l'énergie potentielle dans le champ appliqué, on a

$$\frac{dE_{\text{tot.}}}{dt} = \frac{d}{dt} \text{Tr}(\rho(t)H), \quad (1.6)$$

où $H = H_0 - a(t)A$ est le hamiltonien total et $\rho(t)$ l'opérateur densité, c'est-à-dire

$$\frac{dE_{\text{tot.}}}{dt} = \text{Tr}\left(\frac{d\rho(t)}{dt}H\right) - \frac{da(t)}{dt} \text{Tr}(\rho(t)A). \quad (1.7)$$

Le premier terme de l'expression ci-dessus étant nul compte tenu de l'équation d'évolution de $\rho(t)$, $i\hbar d\rho(t)/dt = i\hbar[H, \rho(t)]$, il vient

$$\frac{dE_{\text{tot.}}}{dt} = -\frac{da(t)}{dt} \langle A(t) \rangle_a. \quad (1.8)$$

Dans le régime harmonique considéré, on a

$$\frac{dE_{\text{tot.}}}{dt} = a^2 \omega \sin \omega t (\chi'_{AA}(\omega) \cos \omega t + \chi''_{AA}(\omega) \sin \omega t), \quad (1.9)$$

et, en moyenne,

$$\boxed{\frac{\overline{dE_{\text{tot.}}}}{dt} = \frac{1}{2} a^2 \omega \chi''_{AA}(\omega).} \quad (1.10)$$

Les expressions instantanées de dW/dt et de $dE_{\text{tot.}}/dt$ ne sont pas identiques. Ces deux quantités sont toutefois égales en moyenne :

$$\frac{\overline{dE_{\text{tot.}}}}{dt} = \frac{\overline{dW}}{dt}. \quad (1.11)$$

1.2. Puissance dissipée : calcul à l'aide de la règle d'or de Fermi

En l'absence de perturbation, le hamiltonien du système est H_0 . Il possède une base d'états propres $\{|\phi_n\rangle\}$ d'énergies E_n . Le système est soumis à la perturbation $-aA \cos \omega t$. D'après la règle d'or de Fermi, on peut associer à cette perturbation une probabilité de transition par unité de temps entre un état initial $|\phi_n\rangle$ et des états finals $|\phi_q\rangle$ donnée par l'expression :

$$\sum_q \frac{\pi a^2}{2\hbar^2} |\langle \phi_q | A | \phi_n \rangle|^2 [\delta(\omega_{qn} - \omega) + \delta(\omega_{nq} - \omega)]. \quad (1.12)$$

Si $E_q > E_n$, la transition $|\phi_n\rangle \rightarrow |\phi_q\rangle$ correspond à une *absorption* d'énergie par le système, tandis que, si $E_q < E_n$, cette transition correspond à une *émission induite* d'énergie.

L'énergie moyenne $\overline{dW/dt}|_{\text{abs.}}$ absorbée par unité de temps par le système s'obtient à partir du premier terme de l'expression (1.12), sommé sur tous les états initiaux $|\phi_n\rangle$ pondérés par leur probabilité d'occupation Π_n :

$$\left. \frac{dW}{dt} \right|_{\text{abs.}} = \frac{\pi a^2}{2\hbar^2} \sum_{n,q} \Pi_n \hbar \omega |A_{qn}|^2 \delta(\omega_{qn} - \omega). \quad (1.13)$$

L'énergie moyenne $\overline{dW/dt}|_{\text{ém.}}$ émise par unité de temps se calcule de la même manière à partir du second terme de l'expression (1.12). On obtient

$$\left. \frac{dW}{dt} \right|_{\text{ém.}} = \frac{\pi a^2}{2\hbar^2} \sum_{n,q} \Pi_n \hbar \omega |A_{qn}|^2 \delta(\omega_{nq} - \omega), \quad (1.14)$$

soit encore, A étant un opérateur hermitique,

$$\left. \frac{dW}{dt} \right|_{\text{ém.}} = \frac{\pi a^2}{2\hbar^2} \sum_{n,q} \Pi_q \hbar \omega |A_{qn}|^2 \delta(\omega_{qn} - \omega). \quad (1.15)$$

L'énergie moyenne totale $\overline{dW/dt}$ absorbée par unité de temps par le système s'obtient en faisant le bilan

$$\frac{dW}{dt} = \left. \frac{dW}{dt} \right|_{\text{abs.}} - \left. \frac{dW}{dt} \right|_{\text{ém.}}. \quad (1.16)$$

Il vient :

$$\frac{dW}{dt} = \frac{\pi a^2}{2\hbar} \sum_{n,q} (\Pi_n - \Pi_q) \omega |A_{qn}|^2 \delta(\omega_{qn} - \omega). \quad (1.17)$$

En comparant avec la définition de la densité spectrale³ $\xi_{AA}(\omega)$, on obtient :

$$\boxed{\frac{d\overline{W}}{dt} = \frac{1}{2} a^2 \omega \xi_{AA}(\omega).} \quad (1.18)$$

La densité spectrale $\xi_{AA}(\omega)$ n'étant autre que la partie imaginaire $\chi''_{AA}(\omega)$ de la susceptibilité généralisée $\chi_{AA}(\omega)$, les expressions (1.5) et (1.18) de la puissance moyenne dissipée sont en fait identiques. Ce lien étroit entre la théorie de la réponse linéaire et la règle d'or de Fermi vient naturellement de ce que, dans les deux cas, il s'agit de calculs au premier ordre en perturbations.

2. Fluctuations : fonctions de corrélation symétrique et canonique

2.1. Fonctions de corrélation $\tilde{S}_{BA}(t)$ et $\tilde{K}_{BA}(t)$

Nous nous limitons dans ce qui suit à des opérateurs hermitiques A et B dont les éléments diagonaux sur une base propre de H_0 sont nuls⁴. Ceci implique notamment que ces opérateurs sont centrés :

$$\langle A \rangle (= \text{Tr} \rho_0 A) = 0, \quad \langle B \rangle (= \text{Tr} \rho_0 B) = 0. \quad (2.1)$$

• On peut caractériser la corrélation entre les fluctuations de deux opérateurs hermitiques centrés A et B par une quantité réelle $\tilde{S}_{BA}(t)$, appelée *fonction de corrélation symétrique*, et définie par

$$\tilde{S}_{BA}(t) = \frac{1}{2} \langle AB(t) + B(t)A \rangle = \frac{1}{2} \langle \{A, B(t)\}_+ \rangle, \quad (2.2)$$

où $\{A, B(t)\}_+$ désigne l'anticommutateur de A et de $B(t)$. Lorsque $A = B$, la quantité

$$\tilde{S}_{AA}(t) = \frac{1}{2} \langle \{A, A(t)\}_+ \rangle \quad (2.3)$$

est la *fonction d'autocorrélation symétrique* de l'opérateur A . À la limite classique, on a simplement

$$\tilde{S}_{BA}(t) = \tilde{C}_{BA}(t), \quad (2.4)$$

où

$$\tilde{C}_{BA}(t) = \langle B(t)A \rangle \quad (2.5)$$

désigne la fonction de corrélation classique.

³ Voir le chapitre 18.

⁴ Avec les notations du chapitre 18, on a donc $A^0 = 0$, $B^0 = 0$.

• Il existe une autre fonction de corrélation⁵, la *fonction de corrélation canonique*, $\tilde{K}_{BA}(t)$, quantité réelle définie par

$$\tilde{K}_{BA}(t) = \frac{1}{\beta} \int_0^\beta \langle e^{\lambda H_0} A e^{-\lambda H_0} B(t) \rangle d\lambda. \quad (2.6)$$

À la limite classique, les différents opérateurs dans la formule ci-dessus commutent et l'on a simplement

$$\tilde{K}_{BA}(t) = \tilde{C}_{BA}(t). \quad (2.7)$$

Les deux fonctions de corrélation symétrique et canonique sont alors identiques.

2.2. Expression des fonctions de corrélation $S_{BA}(\omega)$ et $K_{BA}(\omega)$ sur une base propre de H_0

Soient $S_{BA}(\omega)$ et $K_{BA}(\omega)$ les transformées de Fourier de $\tilde{S}_{BA}(t)$ et de $\tilde{K}_{BA}(t)$, définies par⁶

$$S_{BA}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{S}_{BA}(t) e^{i\omega t} dt, \quad K_{BA}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{K}_{BA}(t) e^{i\omega t} dt. \quad (2.8)$$

• Donnons tout d'abord l'expression de $S_{BA}(\omega)$. On a

$$\langle B(t)A \rangle = \sum_{n,q} \Pi_n B_{nq} A_{qn} e^{-i\omega_{qn}t}, \quad (2.9)$$

et

$$\langle AB(t) \rangle = \sum_{n,q} \Pi_q A_{qn} B_{nq} e^{-i\omega_{qn}t}, \quad (2.10)$$

d'où l'on déduit immédiatement, par transformation de Fourier, l'expression de $S_{BA}(\omega)$:

$$S_{BA}(\omega) = \pi \sum_{n,q} (\Pi_n + \Pi_q) B_{nq} A_{qn} \delta(\omega_{qn} - \omega). \quad (2.11)$$

• Ensuite, en ce qui concerne $K_{BA}(\omega)$, on peut procéder de la façon suivante. On vérifie tout d'abord, à partir de la définition (2.6), que

$$\tilde{K}_{BA}(t) = \frac{1}{\beta\hbar} \sum_{n,q} (\Pi_n - \Pi_q) \frac{B_{nq} A_{qn}}{\omega_{qn}} e^{i\omega_{qn}t}. \quad (2.12)$$

⁵ Voir le chapitre 17.

⁶ Rappelons que, les fonctions de corrélation n'étant pas des fonctions causales (à la différence des fonctions de réponse), il s'agit ici de véritables transformées de Fourier, et non de transformées de Fourier-Laplace.

On en déduit, par transformation de Fourier, l'expression de $K_{BA}(\omega)$:

$$K_{BA}(\omega) = \frac{2\pi}{\beta\hbar} \sum_{n,q} (\Pi_n - \Pi_q) \frac{B_{nq}A_{qn}}{\omega_{qn}} \delta(\omega_{qn} - \omega). \quad (2.13)$$

2.3. Relation entre $K_{BA}(\omega)$ et $S_{BA}(\omega)$

En utilisant le fait que

$$\Pi_n - \Pi_q = (\Pi_n + \Pi_q) \frac{\Pi_n - \Pi_q}{\Pi_n + \Pi_q} = (\Pi_n + \Pi_q) \frac{1 - e^{-\beta(E_q - E_n)}}{1 + e^{-\beta(E_q - E_n)}}, \quad (2.14)$$

on obtient, à partir des formules (2.11) et (2.13), la relation suivante entre $K_{BA}(\omega)$ et $S_{BA}(\omega)$:

$$K_{BA}(\omega) = \frac{2}{\beta\hbar\omega \coth \frac{\beta\hbar\omega}{2}} S_{BA}(\omega). \quad (2.15)$$

À la limite classique $\beta\hbar\omega \ll 1$, la formule (2.15) se réduit à

$$K_{BA}(\omega) \approx S_{BA}(\omega). \quad (2.16)$$

On a dans cette limite :

$$K_{BA}(\omega) = S_{BA}(\omega) = C_{BA}(\omega). \quad (2.17)$$

On retrouve ici le fait que les deux fonctions de corrélation symétrique et canonique s'identifient à la limite classique.

3. Théorème de fluctuation-dissipation

C'est le cœur de la théorie de la réponse linéaire. Il fournit une relation extrêmement générale entre, d'une part, la réponse et la relaxation, et, d'autre part, les fluctuations. Plus précisément, il relie la dissipation d'énergie au cours des processus irréversibles et les fluctuations thermiques à l'équilibre. Ce théorème a tout d'abord été établi par H. Nyquist en 1928, puis L. Onsager en 1931. Il a ensuite été généralisé par H.B. Callen et T.A. Welton en 1952, puis par R. Kubo en 1957.

3.1. Relation entre $S_{BA}(\omega)$ ou $K_{BA}(\omega)$ et la densité spectrale $\xi_{BA}(\omega)$

On vérifie facilement, en utilisant la définition de la densité spectrale⁷ $\xi_{BA}(\omega)$, les relations

$$S_{BA}(\omega) = \hbar \coth \frac{\beta\hbar\omega}{2} \xi_{BA}(\omega), \quad (3.1)$$

⁷ Voir le chapitre 18.

et

$$K_{BA}(\omega) = \frac{2}{\beta\omega} \xi_{BA}(\omega). \quad (3.2)$$

Les formules (3.1) et (3.2) mettent en évidence le fait que les transformées de Fourier des fonctions de corrélation symétrique ou canonique, $S_{BA}(\omega)$ ou $K_{BA}(\omega)$, s'expriment de manière simple à l'aide de la densité spectrale $\xi_{BA}(\omega)$. Ces égalités constituent, l'une comme l'autre, des formulations du *théorème de fluctuation-dissipation*⁸.

Dans le cas particulier $B = A$, on a

$$K_{AA}(\omega) = \frac{2}{\beta\omega} \xi_{AA}(\omega) = \frac{2}{\beta\omega} \chi''_{AA}(\omega), \quad (3.3)$$

et, inversement,

$$\chi''_{AA}(\omega) = \frac{\beta\omega}{2} K_{AA}(\omega) = \frac{\beta\omega}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{K}_{AA}(t) e^{i\omega t} dt. \quad (3.4)$$

La connaissance de la dissipation d'énergie dans le système perturbé par A est équivalente à la connaissance de la dynamique des fluctuations de A dans l'état d'équilibre. À la limite classique, la formule (3.4) se réduit à

$$\chi''_{AA}(\omega) = \frac{\beta\omega}{2} C_{AA}(\omega) = \frac{\beta\omega}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \langle A(t)A \rangle e^{i\omega t} dt. \quad (3.5)$$

3.2. Quelques exemples

Une des applications les plus simples de la théorie de la réponse linéaire est l'étude du *mouvement brownien* d'une particule immergée dans un bain de molécules plus petites⁹. La particule brownienne est soumise de la part du fluide environnant à une force fluctuante et à une force de frottement. Au cours de la relaxation d'une fluctuation de vitesse de la particule, de l'énergie se trouve dissipée au sein du fluide. La partie dissipative de la mobilité de la particule brownienne est reliée à la fonction d'autocorrélation à l'équilibre de sa vitesse par un théorème de fluctuation-dissipation.

Une autre application importante du théorème de fluctuation-dissipation est mise en jeu lors de l'étude de la *diffusion de la lumière par un fluide*¹⁰. Le champ

⁸ Les opérateurs ayant été supposés centrés, les fluctuations sont caractérisées par les fonctions de corrélation $S_{ij}(\omega)$ ou $K_{ij}(\omega)$ définies par les formules (2.2) ou (2.6). Quant à la dissipation, elle est liée très directement aux diverses densités spectrales $\xi_{ij}(\omega)$ intervenant dans le problème, par exemple à $\xi_{AA}(\omega)$ dans le cas simple étudié au début de ce chapitre.

⁹ Voir les chapitres 25 et 26.

¹⁰ Voir le chapitre 24.

électrique de l'onde incidente polarise les particules du milieu et permet à la lumière de se coupler à celui-ci. La lumière est diffusée par les fluctuations de densité du fluide. Du spectre mesuré de la lumière diffusée, on déduit le spectre des fluctuations de densité. Celles-ci sont de deux types : les fluctuations thermiques – dues à des fluctuations de l'entropie locale –, et les fluctuations mécaniques – dues aux ondes sonores amorties. Pour les fluctuations de faible amplitude, de basse fréquence et de grande longueur d'onde, le spectre de la lumière diffusée peut se déduire des équations linéarisées de l'hydrodynamique. Les expériences de diffusion de la lumière fournissent ainsi un moyen de mesurer les coefficients de transport (ou coefficients dissipatifs) du fluide.

4. Positivité de $\omega\chi''_{AA}(\omega)$. Susceptibilité statique

4.1. Positivité de $\omega\chi''_{AA}(\omega)$

On se place ici dans la situation décrite précédemment, où un système de hamiltonien non perturbé H_0 est soumis à une perturbation $-a(t)A$, A étant un opérateur hermitique¹¹. Dans ce cas, la dissipation d'énergie est proportionnelle à $\omega\chi''_{AA}(\omega)$ (formule (1.5)). Étant donné qu'un système dissipatif *stable* reçoit de la part du champ extérieur plus d'énergie qu'il ne lui en restitue, la quantité $\omega\chi''_{AA}(\omega)$ est nécessairement positive.

Du théorème de fluctuation-dissipation (formule (3.4)) et de la relation (2.15) entre $K_{AA}(\omega)$ et $S_{AA}(\omega)$, on déduit :

$$\omega\chi''_{AA}(\omega) = \frac{\beta\omega^2}{2} K_{AA}(\omega) = \frac{\omega}{\hbar \coth(\beta\hbar\omega/2)} S_{AA}(\omega). \quad (4.1)$$

La positivité de $\omega\chi''_{AA}(\omega)$ assure donc *a posteriori* qu'il est effectivement possible d'interpréter $S_{AA}(\omega)$ comme la densité spectrale¹² – positive – des fluctuations de A .

4.2. Susceptibilité statique

La positivité de $\omega\chi''_{AA}(\omega)$ est en accord avec le fait que $\chi''_{AA}(\omega)$ est une fonction impaire¹³ de ω . En utilisant cette propriété, on peut déduire du théorème de fluctuation-dissipation la valeur de la susceptibilité statique $\chi_{AA}(\omega = 0)$.

En effet, d'après l'une des relations de Kramers-Kronig, on a :

$$\chi'_{AA}(\omega = 0) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''_{AA}(\omega)}{\omega} d\omega. \quad (4.2)$$

¹¹ On suppose toujours $A^0 = 0$ et donc aussi $\langle A \rangle = 0$.

¹² Cette notion a été définie au chapitre 16.

¹³ Voir le chapitre 15.

Comme $\chi''_{AA}(\omega)$ est une fonction impaire de ω , $\chi'_{AA}(\omega = 0)$ s'identifie avec la susceptibilité statique $\chi_{AA}(\omega = 0)$. On déduit alors du théorème de fluctuation-dissipation (3.4) que

$$\chi_{AA}(\omega = 0) = \frac{1}{\pi} \frac{\beta}{2} \int_{-\infty}^{\infty} K_{AA}(\omega) d\omega, \quad (4.3)$$

soit¹⁴

$$\chi_{AA}(\omega = 0) = \beta \tilde{K}_{AA}(t = 0). \quad (4.4)$$

Dans le cas classique, on obtient :

$$\chi_{AA}(\omega = 0) = \beta \langle A^2 \rangle. \quad (4.5)$$

5. Symétries des fonctions de réponse et de corrélation

Les symétries du problème étudié permettent d'obtenir un certain nombre de relations intéressantes. Toutes les fonctions étudiées dans la théorie de la réponse linéaire étant reliées les unes aux autres, il suffit par exemple d'étudier les symétries de la *fonction spectrale* $\tilde{\xi}_{BA}(t)$. Rappelons que cette quantité est proportionnelle à la valeur moyenne à l'équilibre du commutateur de $B(t)$ avec A :

$$\tilde{\xi}_{BA}(t) = \frac{1}{2\hbar} \langle [B(t), A] \rangle. \quad (5.1)$$

5.1. Relations générales découlant de la définition de la fonction spectrale et de la stationnarité

Le système non perturbé étant à l'équilibre, la fonction spectrale possède la propriété de stationnarité, c'est-à-dire d'invariance par translation dans le temps. On a donc

$$\frac{1}{2\hbar} \langle [B(t), A] \rangle = -\frac{1}{2\hbar} \langle [A, B(t)] \rangle = -\frac{1}{2\hbar} \langle [A(-t), B] \rangle, \quad (5.2)$$

c'est-à-dire

$$\boxed{\tilde{\xi}_{BA}(t) = -\tilde{\xi}_{AB}(-t),} \quad (5.3)$$

d'où l'on déduit, par transformation de Fourier,

$$\xi_{BA}(\omega) = -\xi_{AB}(-\omega). \quad (5.4)$$

¹⁴ Cette égalité, connue sous le nom de *règle de somme thermodynamique*, s'identifie avec la formule (3.18) du chapitre 18.

Par ailleurs, comme

$$\frac{1}{2\hbar}\langle[B(t), A]\rangle^* = \frac{1}{2\hbar}\langle[A, B(t)]\rangle = -\frac{1}{2\hbar}\langle[B(t), A]\rangle, \quad (5.5)$$

on a

$$\boxed{\tilde{\xi}_{BA}^*(t) = -\tilde{\xi}_{BA}(t)}, \quad (5.6)$$

et

$$\xi_{BA}^*(\omega) = -\xi_{BA}(-\omega) = \xi_{AB}(\omega). \quad (5.7)$$

Par suite, si ξ_{AB} est invariante lorsque l'on échange A et B , c'est une fonction réelle et impaire de ω . Si, en revanche, ξ_{AB} change de signe lorsque l'on échange A et B , c'est alors une fonction imaginaire pure et paire de ω .

5.2. Propriétés liées au renversement du temps

Les comportements des opérateurs A et B et de la matrice densité à l'équilibre lorsque l'on renverse le sens du temps déterminent des propriétés de symétrie supplémentaires des fonctions de réponse et de corrélation.

En mécanique quantique, on décrit le renversement du sens du temps par un opérateur *antiunitaire* τ . Si $|\tau\phi_n\rangle$ et $|\tau\phi_q\rangle$ sont les états déduits des états $|\phi_n\rangle$ et $|\phi_q\rangle$ par renversement du temps, on a $\langle\tau\phi_n|\tau\phi_q\rangle = \langle\phi_q|\phi_n\rangle$. Le renversement du temps appliqué à un opérateur A conduit à un nouvel opérateur $\tau A\tau^\dagger$. Le renversement du temps appliqué à un produit d'opérateurs met en jeu un renversement de l'ordre des opérateurs.

De très nombreux opérateurs A sont caractérisés par leur signature $\epsilon_A = \pm 1$ par rapport au renversement du temps, définie de la façon suivante :

$$\tau A(t)\tau^\dagger = \epsilon_A A(-t). \quad (5.8)$$

Par exemple, le renversement du temps ne change pas les positions mais renverse les vitesses :

$$\tau X(t)\tau^\dagger = X(-t), \quad \tau V(t)\tau^\dagger = -V(-t). \quad (5.9)$$

La signature de la position est donc $\epsilon_X = +1$, tandis que celle de la vitesse est $\epsilon_V = -1$.

Le hamiltonien H_0 et la matrice densité à l'équilibre ρ_0 peuvent dépendre d'un champ magnétique extérieur brisant l'invariance par renversement du temps. En l'absence de champ magnétique, H_0 comme ρ_0 sont invariants par renversement du temps. En présence d'un champ magnétique appliqué B_0 , couplé à des grandeurs de signature -1 , les opérateurs transformés de H_0 et de ρ_0 par renversement du temps correspondent au hamiltonien et à l'opérateur densité du système dans le champ opposé $-B_0$:

$$\tau H_0(B_0)\tau^\dagger = H_0(-B_0), \quad \tau \rho_0(H_0)\tau^\dagger = \rho_0(-B_0). \quad (5.10)$$

5.3. Conséquences de l'invariance par renversement du temps : relations de réciprocité d'Onsager

Supposons le hamiltonien H_0 – et, par suite, la distribution d'équilibre ρ_0 – invariants par renversement du temps :

$$\tau H_0 \tau^\dagger = H_0, \quad \tau \rho_0 \tau^\dagger = \rho_0. \quad (5.11)$$

On peut montrer, en appliquant les règles relatives au comportement des différents opérateurs par rapport au renversement du temps, que

$$\langle B(t)A \rangle = \epsilon_A \epsilon_B \langle A(t)B \rangle, \quad (5.12)$$

et, de même, que

$$\langle AB(t) \rangle = \epsilon_A \epsilon_B \langle BA(t) \rangle. \quad (5.13)$$

On en déduit les relations de réciprocité d'Onsager pour la fonction spectrale,

$$\xi_{BA}(t) = \epsilon_A \epsilon_B \xi_{AB}(t), \quad (5.14)$$

ainsi que, par transformation de Fourier, pour la densité spectrale,

$$\xi_{BA}(\omega) = \epsilon_A \epsilon_B \xi_{AB}(\omega). \quad (5.15)$$

Revenant alors aux relations (5.7), on peut noter que, si les opérateurs A et B ont la même signature par renversement du temps, $\xi_{AB} = \xi_{BA}$ est une fonction réelle et impaire de ω tandis que, si A et B ont des signatures différentes, $\xi_{AB} = -\xi_{BA}$ est une fonction imaginaire pure et paire de ω .

Pour la fonction de réponse, les relations de réciprocité s'écrivent

$$\tilde{\chi}_{BA}(t) = \epsilon_A \epsilon_B \tilde{\chi}_{AB}(t). \quad (5.16)$$

En présence d'un champ magnétique appliqué B_0 , on a

$$\tilde{\chi}_{BA}(t, B_0) = \epsilon_A \epsilon_B \tilde{\chi}_{AB}(t, -B_0). \quad (5.17)$$

Les relations correspondantes pour la susceptibilité interviennent par exemple dans l'écriture du tenseur de conductivité en présence d'un champ magnétique extérieur appliqué, ou bien encore dans l'écriture du tenseur de susceptibilité magnétique.

La théorie de la réponse linéaire fournit un moyen microscopique de calculer les coefficients cinétiques. Les coefficients ainsi obtenus vérifient les relations de réciprocité d'Onsager, comme il se doit.

6. Règles de somme

Les règles *de somme* sont des lois générales qui étendent la règle de somme des forces d'oscillateurs¹⁵. Pour plus de clarté, nous allons les discuter sur un exemple, celui d'un oscillateur harmonique classique amorti par frottement fluide et perturbé par une force extérieure. Le déplacement de l'oscillateur à l'instant t sera désigné par $x(t)$.

6.1. Démonstration des règles de somme

Pour obtenir le comportement à haute fréquence de la transformée de Fourier-Laplace $\chi_{xx}(z)$ de $\tilde{\chi}_{xx}(t)$, on peut partir de la représentation spectrale de $\chi_{xx}(z)$,

$$\chi_{xx}(z) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''_{xx}(\omega)}{\omega - z} d\omega, \quad \Im z \neq 0, \quad (6.1)$$

et la développer en puissances de $1/z$:

$$\chi_{xx}(z) = -\frac{1}{z} \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \omega \frac{\chi''_{xx}(\omega)}{\omega} d\omega - \frac{1}{z^2} \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \omega^2 \frac{\chi''_{xx}(\omega)}{\omega} d\omega + \dots \quad (6.2)$$

D'après le théorème de fluctuation-dissipation (3.5), on a :

$$\int_{-\infty}^{\infty} \omega^n \frac{\chi''_{xx}(\omega)}{\omega} d\omega = \frac{\beta}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \omega^n C_{xx}(\omega) d\omega. \quad (6.3)$$

Le développement (6.2) de $\chi_{xx}(z)$ fait donc intervenir les moments de la densité spectrale du déplacement $C_{xx}(\omega)$. Ces moments sont égaux aux dérivées¹⁶, calculées pour $t = 0$, de la fonction d'autocorrélation $\tilde{C}_{xx}(t)$. On en déduit la formule :

$$\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \omega^n \frac{\chi''_{xx}(\omega)}{\omega} d\omega = \beta \left(i \frac{d}{dt} \right)^n \tilde{C}_{xx}(t) \Big|_{t=0}. \quad (6.4)$$

Comme $\chi''_{xx}(\omega)$ est une fonction impaire de ω , les moments d'ordre impair de $\chi''_{xx}(\omega)/\omega$ – ou de la densité spectrale $C_{xx}(\omega)$ – sont nuls. Quant aux moments d'ordre pair, ils vérifient la formule (6.4). En utilisant les propriétés des fonctions

¹⁵ Voir le chapitre 15.

¹⁶ On a en effet

$$\tilde{C}_{xx}(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} C_{xx}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega,$$

et, par suite,

$$\left(i \frac{d}{dt} \right)^n \tilde{C}_{xx}(t) \Big|_{t=0} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \omega^n C_{xx}(\omega) d\omega.$$

d'autocorrélation à l'équilibre, on déduit de l'équation (6.4), écrite pour le moment d'ordre $2n$ de $\chi''_{xx}(\omega)/\omega$, la relation :

$$\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \omega^{2n-1} \chi''_{xx}(\omega) d\omega = \beta \langle [x^{(n)}(0)]^2 \rangle. \quad (6.5)$$

Les moyennes figurant dans le membre de droite de l'équation (6.5) sont toujours des quantités finies. Les formules obtenues pour les diverses valeurs de n constituent les *règles de somme* que doit satisfaire la partie imaginaire $\chi''_{xx}(\omega)$ de la susceptibilité généralisée.

Nous allons examiner plus en détail les règles de somme $n = 0$ et $n = 1$, qui sont particulièrement importantes.

6.2. Règle de somme thermodynamique

La règle de somme (6.5) s'écrit, pour $n = 0$,

$$\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''_{xx}(\omega)}{\omega} d\omega = \beta \langle x^2(0) \rangle, \quad (6.6)$$

et correspond à la formule (4.5), appliquée à la susceptibilité statique $\chi_{xx}(\omega = 0)$:

$$\chi_{xx}(\omega = 0) = \beta \langle x^2(0) \rangle. \quad (6.7)$$

Or celle-ci peut être calculée comme une dérivée thermodynamique,

$$\chi_{xx}(\omega = 0) = \chi = \frac{\partial x}{\partial F}, \quad (6.8)$$

où F désigne une force extérieure statique appliquée à l'oscillateur. C'est pourquoi la règle de somme $n = 0$ est connue sous le nom de *règle de somme thermodynamique*.

6.3. Règle de somme- f

Pour $n = 1$, la règle de somme (6.5) s'écrit

$$\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \omega \chi''_{xx}(\omega) d\omega = \beta \langle \dot{x}^2(0) \rangle, \quad (6.9)$$

soit, puisque $\langle \dot{x}^2(0) \rangle = kT/m$,

$$\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \omega \chi''_{xx}(\omega) d\omega = \frac{1}{m}. \quad (6.10)$$

La règle de somme $n = 1$ est connue sous le nom de *règle de somme- f* .

6.4. Le modèle d'oscillateur amorti par frottement fluide et les règles de somme

Les règles de somme, établies ci-dessus de manière générale, constituent un ensemble de contraintes auxquelles les modèles phénoménologiques n'obéissent que partiellement.

Examinons par exemple jusqu'à quel ordre les règles de somme sont vérifiées par le modèle d'oscillateur amorti par frottement visqueux. L'équation du mouvement de cet oscillateur s'écrit, avec des notations évidentes,

$$\ddot{x} + \gamma \dot{x} + \omega_0^2 x = \frac{1}{m} F(t). \quad (6.11)$$

On a :

$$\chi''_{xx}(\omega) = \frac{1}{m} \frac{\gamma \omega}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}. \quad (6.12)$$

Les moments d'ordre impair de $\chi''_{xx}(\omega)/\omega$ sont bien nuls. Les deux premiers moments pairs non nuls sont finis. La règle de somme thermodynamique et la règle de somme- f s'écrivent respectivement, pour ce modèle,

$$\frac{1}{\pi} \frac{1}{m} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\gamma}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} d\omega = \frac{1}{m\omega_0^2}, \quad (6.13)$$

et

$$\frac{1}{\pi} \frac{1}{m} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\gamma \omega^2}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} d\omega = \frac{1}{m}. \quad (6.14)$$

Ces formules sont vérifiées quel que soit γ . En revanche, les moments pairs d'ordre plus élevé divergent. Cette divergence met en évidence le fait que ce modèle, avec un coefficient d'amortissement γ constant, n'est pas satisfaisant aux hautes fréquences.

Une amélioration usuelle consiste à introduire un coefficient d'amortissement dépendant de la fréquence, par exemple $\gamma(\omega) = \gamma/(1 - i\omega\tau)$, où τ représente un temps microscopique. Ceci revient à écrire pour l'oscillateur une équation de mouvement avec un terme de frottement retardé¹⁷. Avec cette hypothèse, le moment d'ordre 4 de $\chi''_{xx}(\omega)/\omega$ devient effectivement fini, les moments d'ordre supérieur continuant toutefois à diverger.

¹⁷ Voir le chapitre 26.

Bibliographie

- M. CHAIKIN and T.C. LUBENSKY, *Principles of condensed matter physics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
- H.B. CALLEN and T.A. WELTON, *Irreversibility and generalized noise*, Phys. Rev. **83**, 34 (1951).
- H.B. CALLEN and R.F. GREENE, *On a theorem of irreversible thermodynamics*, Phys. Rev. **86**, 702 (1952).
- C. COHEN-TANNOUJJI, *Cours du Collège de France*, non publié, 1977–1978.
- S. DATTA GUPTA, *Relaxation phenomena in condensed matter physics*, Academic Press, Orlando, 1987.
- D. FORSTER, *Hydrodynamic fluctuations, broken symmetries, and correlation functions*, Addison-Wesley, Reading, 1990.
- R. KUBO, *The fluctuation-dissipation theorem*, Rep. Prog. Phys. **29**, 255 (1966).
- R. KUBO, M. TODA and N. HASHITSUME, *Statistical physics II : nonequilibrium statistical mechanics*, Second edition, Springer-Verlag, Berlin, 1991.
- P.C. MARTIN, *Measurements and correlation functions*, Les Houches 1967, C. DE WITT and R. BALIAN Editors, Gordon and Breach, New York, 1968.
- A. MESSIAH, *Mécanique quantique*, Tome 2, Dunod, Paris, 1964.
- L.E. REICHL, *A modern course in statistical physics*, Arnold, Great Britain, 1980.

20. Relaxation diélectrique

1. Milieux diélectriques

1.1. Champ de Maxwell et champ local

On considère un diélectrique homogène, que l'on suppose être un milieu isotrope. Lorsqu'il est soumis à un champ électrique extérieur $\mathbf{E}_{\text{ext.}}$, le diélectrique (de volume V) acquiert une polarisation \mathbf{P} , définie comme le moment dipolaire \mathbf{M} par unité de volume :

$$\mathbf{P} = \frac{\mathbf{M}}{V}. \quad (1.1)$$

Dans un milieu diélectrique, le champ microscopique \mathbf{e} n'est pas identique au champ macroscopique $\mathbf{E}_{\text{Max.}}$ des équations de Maxwell. Ce dernier est en fait la moyenne du champ microscopique sur une petite région entourant chaque point :

$$\mathbf{E}_{\text{Max.}} = \langle \mathbf{e} \rangle. \quad (1.2)$$

La théorie des milieux diélectriques repose sur la notion de *champ local*. Le champ local en un point, par exemple en un site d'un cristal, est la somme du champ appliqué créé par les charges extérieures au milieu et du champ créé par les dipôles intérieurs à l'échantillon, à l'exception du dipôle présent au site considéré¹.

Pour établir la relation entre le champ de Maxwell et le champ local, on considère un échantillon diélectrique ayant la forme d'un ellipsoïde avec l'un de ses axes parallèle au champ appliqué. Dans un tel ellipsoïde, si le champ extérieur est uniforme, la polarisation l'est également. On écrit usuellement le champ créé par les dipôles sous la forme d'une somme de trois termes, $\mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_2 + \mathbf{E}_3$. Le champ \mathbf{E}_1 est le *champ dépolarisant*, provenant des charges sur la surface extérieure de l'échantillon. On imagine ensuite une cavité sphérique fictive creusée dans le diélectrique, autour du point considéré. Les charges de polarisation sur la surface de cette cavité sont à l'origine du champ \mathbf{E}_2 , dit *champ de cavité de Lorentz*, et le champ \mathbf{E}_3 est le champ créé par les dipôles situés à l'intérieur de cette cavité. Compte tenu de ces différentes contributions, le champ local s'écrit :

$$\mathbf{E}_{\text{loc.}} = \mathbf{E}_{\text{ext.}} + \mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_2 + \mathbf{E}_3. \quad (1.3)$$

¹ Le champ local ne doit pas être confondu avec le champ microscopique \mathbf{e} , qui, quant à lui, est la somme du champ extérieur et du champ créé par tous les dipôles intérieurs à l'échantillon.

Le champ de Maxwell est fonction du champ extérieur et du champ dépolarisant. On a :

$$\mathbf{E}_{\text{Max.}} = \mathbf{E}_{\text{ext.}} + \mathbf{E}_1. \quad (1.4)$$

- *Champ dépolarisant*

Comme le champ extérieur est uniforme et que l'échantillon a la forme d'un ellipsoïde, la polarisation y est uniforme. On écrit généralement

$$\mathbf{E}_1 = -\mathcal{N}\mathbf{P}, \quad (1.5)$$

où \mathcal{N} est le *facteur de dépolarisation*. Sa valeur dépend des rapports entre les axes de l'ellipsoïde². Le champ de Maxwell est donné par :

$$\mathbf{E}_{\text{Max.}} = \mathbf{E}_{\text{ext.}} - \mathcal{N}\mathbf{P}. \quad (1.6)$$

- *Champ de Lorentz*

Le champ de Lorentz \mathbf{E}_2 est dû aux charges de polarisation sur la surface de la cavité sphérique fictive. On peut montrer que

$$\mathbf{E}_2 = \frac{4\pi}{3}\mathbf{P}. \quad (1.7)$$

- *Champ des dipôles à l'intérieur de la cavité*

Ce champ est la seule contribution au champ local qui dépende de la structure du cristal. Toutefois, dans un milieu isotrope, on a³ :

$$\mathbf{E}_3 = 0. \quad (1.8)$$

On a finalement, en tenant compte des contributions (1.5), (1.7) et (1.8) au champ local,

$$\mathbf{E}_{\text{loc.}} = \mathbf{E}_{\text{ext.}} - \mathcal{N}\mathbf{P} + \frac{4\pi}{3}\mathbf{P}. \quad (1.9)$$

En comparant les relations (1.6) et (1.9), on voit que le champ local et le champ de Maxwell sont reliés par

$$\boxed{\mathbf{E}_{\text{loc.}} = \mathbf{E}_{\text{Max.}} + \frac{4\pi}{3}\mathbf{P},} \quad (1.10)$$

² Dans le cas simple d'un échantillon sphérique, $\mathcal{N} = 4\pi/3$ pour tout axe.

³ C'est également le cas dans un environnement cubique où les atomes peuvent être remplacés par des dipôles parallèles les uns aux autres.

relation indépendante de la forme – sphérique ou non – de l'échantillon. Cette égalité, appelée *relation de Lorentz*, est toujours valable dans un milieu isotrope ou cubique.

Dans le cas d'un échantillon sphérique pour lequel $\mathcal{N} = 4\pi/3$, la relation (1.9) entre le champ local et le champ extérieur devient simplement :

$$\mathbf{E}_{\text{loc.}} = \mathbf{E}_{\text{ext.}} \quad (1.11)$$

1.2. Constante diélectrique, susceptibilité et polarisabilité

La *constante diélectrique* ϵ d'un milieu isotrope ou cubique est définie par

$$\mathbf{D} = \mathbf{E}_{\text{Max.}} + 4\pi\mathbf{P} = \epsilon\mathbf{E}_{\text{Max.}} \quad (1.12)$$

On définit aussi la *susceptibilité électrique* χ par

$$\mathbf{P} = \chi\mathbf{E}_{\text{Max.}} \quad (1.13)$$

D'un point de vue microscopique, on définit la *polarisabilité* α liée à chaque dipôle \mathbf{p} par

$$\mathbf{p} = \alpha\mathbf{E}_{\text{loc.}} \quad (1.14)$$

La polarisabilité caractérise une propriété atomique ou ionique, tandis que la constante diélectrique et la susceptibilité électrique dépendent aussi de la manière dont les atomes ou les ions sont assemblés dans le cristal. Si N est le nombre de dipôles par unité de volume, on a

$$\mathbf{P} = N\alpha\mathbf{E}_{\text{loc.}} \quad (1.15)$$

En utilisant les formules (1.10), (1.12), (1.13) et (1.15), on montre que la constante diélectrique ϵ et la polarisabilité α sont reliées par

$$\boxed{\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N\alpha.} \quad (1.16)$$

C'est la *relation de Clausius-Mossotti*.

On vérifie également que le champ local et le champ de Maxwell sont reliés par

$$\mathbf{E}_{\text{loc.}} = \frac{\epsilon + 2}{3} \mathbf{E}_{\text{Max.}} \quad (1.17)$$

Par suite, pour un échantillon sphérique, la propriété (1.11) conduit à

$$\mathbf{E}_{\text{ext.}} = \frac{\epsilon + 2}{3} \mathbf{E}_{\text{Max.}} \quad (1.18)$$

1.3. Relation avec les propriétés optiques

La constante diélectrique du milieu détermine ses propriétés optiques. L'indice de réfraction complexe \hat{n} est défini par

$$\hat{n}^2 = \epsilon. \quad (1.19)$$

Il est de la forme $\hat{n} = n + i\kappa$, où n est l'indice de réfraction usuel, et κ le coefficient d'extinction. On a, en désignant respectivement par ϵ' et ϵ'' les parties réelle et imaginaire de ϵ ,

$$\epsilon' = n^2 - \kappa^2, \quad \epsilon'' = 2n\kappa. \quad (1.20)$$

On vérifie facilement à partir des équations de Maxwell que le champ électrique d'une onde électromagnétique se propageant dans le milieu parallèlement à l'axe z est de la forme

$$E = E_0 e^{-i\omega(t-nz/c)} e^{-\omega\kappa z/c}. \quad (1.21)$$

Le coefficient d'absorption K de l'onde est égal à $2\omega\kappa/c = \omega\epsilon''/nc$.

2. La polarisabilité

Le calcul de la susceptibilité ou de la polarisabilité requiert une étude microscopique du matériau. En pratique, il existe trois mécanismes principaux de polarisation, la *polarisation électronique*, la *polarisation ionique*, et la *polarisation orientationnelle* (ou *dipolaire*).

- La polarisation électronique provient du déplacement des électrons par rapport au noyau, c'est-à-dire de la déformation de la couche électronique. Dans le domaine optique, la constante diélectrique provient presque entièrement de la polarisation électronique, puisqu'à haute fréquence les contributions ionique et dipolaire sont faibles à cause de l'inertie des ions. On peut calculer la polarisabilité électronique en utilisant le modèle classique de l'électron élastiquement lié, ou, quantiquement, en faisant appel aux forces d'oscillateur⁴.

- La polarisation ionique provient du déplacement relatif des ions de signe opposé en présence d'un champ électrique appliqué.

- La polarisation orientationnelle ou dipolaire apparaît dans des substances composées de moments électriques permanents plus ou moins libres de changer d'orientation dans le champ. C'est un cas courant dans les gaz et les liquides. Dans les solides, la rotation est en général bloquée, sauf dans les cristaux plastiques, où les molécules peuvent effectuer un mouvement de rotation, plus ou moins gêné par l'environnement.

Nous nous proposons d'étudier la polarisation orientationnelle d'un liquide diélectrique formé de molécules ayant un moment dipolaire permanent. Nous allons calculer la susceptibilité de ce diélectrique, tout d'abord en suivant la théorie

⁴ Voir le chapitre 15.

phénoménologique de la *relaxation diélectrique* proposée par P. Debye, puis en élaborant un modèle plus microscopique et en lui appliquant la théorie de la réponse linéaire.

3. Théorie de Debye

Dans certains liquides formés de molécules polaires tels que l'eau, l'alcool . . . , les constantes diélectriques statiques ont des valeurs importantes. Par exemple, pour l'eau à température ambiante, la constante diélectrique statique – notée ϵ_s – vaut 81, tandis que la constante diélectrique aux fréquences optiques⁵ – notée ϵ_∞ – vaut 1.77. La différence entre ϵ_s et ϵ_∞ est due principalement à la polarisation par orientation des moments dipolaires, effective aux basses fréquences mais négligeable aux fréquences supérieures à environ 10^{10} Hz.

La polarisation orientationnelle se produit également dans certains cristaux constitués de molécules polaires comme HCl ou H₂O.

3.1. Le modèle de Debye

En 1929, P. Debye a expliqué les grandes valeurs de ϵ_s dans certains liquides en supposant que les molécules de ces liquides possèdent des moments dipolaires électriques permanents pouvant s'écarter de leur orientation d'équilibre, le retour vers celle-ci étant caractérisé par un temps de relaxation⁶ τ . Si la fréquence angulaire ω du champ électrique appliqué est très supérieure à $1/\tau$, la molécule ne peut plus "suivre" le champ. Debye propose ainsi d'écrire la polarisabilité $\alpha(\omega)$ sous la forme

$$\alpha(\omega) = \frac{\alpha_0}{1 - i\omega\tau}, \quad (3.1)$$

où α_0 désigne la polarisabilité orientationnelle statique.

Dans un liquide peu dense, on a $\epsilon(\omega) \simeq 1$. On peut donc simplifier la formule de Clausius-Mossotti (1.16) en écrivant (ce qui revient à confondre le champ local et le champ de Maxwell) :

$$\epsilon(\omega) - 1 = 4\pi N\alpha(\omega). \quad (3.2)$$

Il vient alors⁷ :

$$\boxed{\epsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi N\alpha_0}{1 - i\omega\tau}.} \quad (3.3)$$

⁵ Le fait que $\epsilon_\infty \neq 1$ est dû aux autres mécanismes de polarisation qui entrent en jeu aux fréquences plus élevées que celles auxquelles l'on s'intéresse.

⁶ Les temps de relaxation peuvent dépendre fortement de la température. Les temps de relaxation dans les solides sont beaucoup plus longs que dans les liquides.

⁷ On a ici $\epsilon_\infty = 1$, puisque l'on ne considère pas d'autres mécanismes de polarisation que la polarisation orientationnelle.

Les parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique sont données par

$$\begin{aligned}\epsilon'(\omega) - 1 &= (\epsilon_s - 1) \frac{1}{1 + \omega^2\tau^2}, \\ \epsilon''(\omega) &= (\epsilon_s - 1) \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2},\end{aligned}\tag{3.4}$$

avec $\epsilon_s - 1 = 4\pi N\alpha_0$. Les courbes correspondantes sont représentées sur la Fig. 1.

Fig. 1. Modèle de Debye : parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique en fonction de ω

Une autre représentation couramment utilisée dans les problèmes de relaxation diélectrique est le *diagramme Cole-Cole*. Éliminant ω entre $\epsilon'(\omega)$ et $\epsilon''(\omega)$ (formules (3.4)), on obtient :

$$\left(\epsilon' - \frac{\epsilon_s + 1}{2}\right)^2 + \epsilon''^2 = \frac{(\epsilon_s - 1)^2}{4}.\tag{3.5}$$

Le diagramme Cole-Cole associé au modèle de Debye est un demi-cercle centré en $(\epsilon_s + 1)/2$, de rayon $(\epsilon_s - 1)/2$. Le temps de relaxation du modèle de Debye peut être lu directement sur ce diagramme, puisque $\epsilon''(\omega)$ devient maximum à $\omega = 1/\tau$ (Fig. 2).

Fig. 2. Modèle de Debye : diagramme Cole-Cole et coefficient d'absorption

3.2. Coefficient d'absorption d'une onde électromagnétique

Le coefficient d'absorption K est donné par

$$K = \frac{\omega\epsilon''}{nc} \simeq \frac{\omega\epsilon''}{c}, \quad (3.6)$$

puisque nous avons supposé le liquide peu dense ($n \simeq 1$). Dans le modèle de Debye, il vient :

$$K = \frac{\epsilon_s - 1}{c} \frac{\omega^2\tau}{1 + \omega^2\tau^2}. \quad (3.7)$$

Le coefficient d'absorption croît tout d'abord avec ω , puis sature pour $\omega\tau \gg 1$: c'est le *plateau de Debye* (Fig. 2).

3.3. Discussion

En réalité, la théorie de Debye n'est valable que pour $\omega\tau \ll 1$. La partie du diagramme Cole-Cole expérimental correspondant à $\omega\tau \gg 1$ présente une sorte de protubérance, c'est-à-dire une zone dans laquelle $\epsilon' < 1$ (Fig. 3), absente du diagramme semi-circulaire correspondant au modèle de Debye (Fig. 2).

De même, pour $\omega\tau \gg 1$, le coefficient d'absorption mesuré ne présente pas de plateau, mais une décroissance (Fig. 3).

Fig. 3. Allures observées expérimentalement du diagramme Cole-Cole et de la courbe donnant le coefficient d'absorption en fonction de ω

Le modèle de Debye se révèle donc insuffisant en pratique pour expliquer convenablement l'allure des courbes de relaxation diélectrique effectivement observées dans les liquides polaires. Nous allons voir maintenant ce que peut apporter un modèle plus microscopique, traité dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire.

4. Théorie de la réponse linéaire

Nous nous intéressons ici à un liquide constitué de molécules “rigides”⁸. La mécanique classique constitue une bonne approximation pour décrire le mouvement orientationnel des molécules, puisque dans un intervalle d’énergie d’ordre kT il existe à température ambiante beaucoup de niveaux de rotation.

4.1. Expression de $\epsilon(\omega)$ à l’aide d’une fonction de corrélation à l’équilibre

Nous supposons que le champ extérieur, parallèle à l’axe x , produit seulement une petite perturbation. En présence de ce champ, le hamiltonien du système s’écrit

$$H = H_0 - \mathbf{M} \cdot \mathbf{E}_{\text{ext.}}(t). \quad (4.1)$$

Le moment dipolaire moyen, parallèle à l’axe x , est de la forme

$$\langle M(t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\chi}_{MM}(t-t') E_{\text{ext.}}(t') dt'. \quad (4.2)$$

Par transformation de Fourier, on obtient, avec des notations évidentes,

$$\langle M(\omega) \rangle = \chi_{MM}(\omega) E_{\text{ext.}}(\omega). \quad (4.3)$$

La fonction de réponse $\tilde{\chi}_{MM}(t)$ est donnée par la formule de Kubo classique

$$\tilde{\chi}_{MM}(t) = \beta \Theta(t) \langle M(t) \dot{M}(0) \rangle, \quad \beta = (kT)^{-1}. \quad (4.4)$$

En utilisant les propriétés générales des fonctions de corrélation à l’équilibre⁹, on peut réécrire $\tilde{\chi}_{MM}(t)$ sous la forme

$$\tilde{\chi}_{MM}(t) = -\beta \Theta(t) \langle \dot{M}(t) M(0) \rangle. \quad (4.5)$$

La susceptibilité généralisée $\chi_{MM}(\omega)$ ne doit pas être confondue en général avec la susceptibilité électrique $\chi(\omega)$ reliant la polarisation moyenne au champ de Maxwell. On a

$$\chi(\omega) = \frac{\langle P \rangle}{E_{\text{Max.}}} = \frac{\langle M \rangle}{V E_{\text{ext.}}} \frac{E_{\text{ext.}}}{E_{\text{Max.}}}, \quad (4.6)$$

soit, en utilisant la définition (4.3) de $\chi_{MM}(\omega)$ et la relation (1.18) entre le champ de Maxwell et le champ extérieur,

$$\chi(\omega) = \frac{1}{V} \chi_{MM}(\omega) \frac{\epsilon(\omega) + 2}{3}. \quad (4.7)$$

⁸ Nous excluons celles qui présentent des degrés de rotation internes libres ou presque libres.

⁹ Voir le chapitre 16.

La susceptibilité généralisée $\chi_{MM}(\omega)$ et la constante diélectrique $\epsilon(\omega)$ sont donc reliées par

$$\frac{\epsilon(\omega) - 1}{4\pi} = \frac{\epsilon(\omega) + 2}{3} \frac{1}{V} \chi_{MM}(\omega). \quad (4.8)$$

On en déduit :

$$\frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon(\omega) + 2} = \frac{4\pi}{3V} \int_0^\infty \tilde{\chi}_{MM}(t) e^{i\omega t} dt. \quad (4.9)$$

En reportant dans cette dernière équation l'expression (4.5) de $\tilde{\chi}_{MM}(t)$, il vient :

$$\frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon(\omega) + 2} = -\frac{4\pi\beta}{3V} \int_0^\infty \frac{d}{dt} \langle M(t)M(0) \rangle e^{i\omega t} dt. \quad (4.10)$$

À cause de l'isotropie moyenne du liquide, la relation (4.10) peut se réécrire sous la forme

$$\frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon(\omega) + 2} = -\frac{4\pi}{9kTV} \int_0^\infty \frac{d}{dt} \langle \mathbf{M}(t) \cdot \mathbf{M}(0) \rangle e^{i\omega t} dt. \quad (4.11)$$

La formule (4.11) est de validité générale, quelle que soit l'origine du moment dipolaire de l'échantillon (polarisation ionique, orientationnelle, ...). Nous allons l'appliquer au cas de la polarisation orientationnelle d'un fluide polaire peu dense.

4.2. Constante diélectrique d'un fluide peu dense constitué de moléculaires polaires peu polarisables

Dans un fluide peu dense, on a $\epsilon(\omega) \simeq 1$ et la formule (4.11) se simplifie :

$$\epsilon(\omega) - 1 = -\frac{4\pi}{3kTV} \int_0^\infty \frac{d}{dt} \langle \mathbf{M}(t) \cdot \mathbf{M}(0) \rangle e^{i\omega t} dt. \quad (4.12)$$

Lorsque les molécules sont peu polarisables, le moment électrique du système trouve son origine essentiellement dans l'orientation des dipôles moléculaires. En effet, le moment dipolaire \mathbf{M} dépend, de manière générale, des coordonnées des centres de masse des molécules (désignées symboliquement par \mathbf{r}), de l'ensemble des angles d'Euler dans le référentiel du laboratoire (désignés symboliquement par Ω), et enfin des coordonnées internes fixant la position des noyaux dans les molécules (désignées symboliquement par n_i). On peut écrire, si les déplacements internes restent de faible amplitude,

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}(\mathbf{r}, \Omega, 0) + \sum_i \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial n_i} n_i + \dots, \quad (4.13)$$

soit

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_0 + \mathbf{M}_1, \quad (4.14)$$

où \mathbf{M}_0 est la contribution due à l'orientation des molécules, considérées comme des bâtonnets rigides, et \mathbf{M}_1 est la contribution des vibrations des molécules,

supposées de faible amplitude. La contribution la plus importante est \mathbf{M}_0 . C'est la seule dont nous tenons compte ici, ce qui revient à faire $\epsilon_\infty = 1$. On écrit donc simplement :

$$\epsilon(\omega) - 1 = -\frac{4\pi}{3kTV} \int_0^\infty \frac{d}{dt} \langle \mathbf{M}_0(t) \cdot \mathbf{M}_0(0) \rangle e^{i\omega t} dt. \quad (4.15)$$

4.3. Calcul de la fonction d'autocorrélation $\langle \mathbf{M}_0(t) \cdot \mathbf{M}_0(0) \rangle$

\mathbf{M}_0 est la somme des moments dipolaires individuels des différentes molécules polaires :

$$\mathbf{M}_0 = \sum_i \boldsymbol{\mu}_i. \quad (4.16)$$

Le fluide étant dilué, les corrélations d'orientation entre des molécules différentes sont négligeables. On peut donc écrire, approximativement,

$$\langle \mathbf{M}_0(t) \cdot \mathbf{M}_0(0) \rangle \simeq N \langle \boldsymbol{\mu}_i(t) \cdot \boldsymbol{\mu}_i(0) \rangle. \quad (4.17)$$

En reportant cette expression de la fonction d'autocorrélation $\langle \mathbf{M}_0(t) \cdot \mathbf{M}_0(0) \rangle$ dans la formule (4.15) pour la constante diélectrique, on obtient :

$$\epsilon(\omega) - 1 = -\frac{4\pi N}{3kTV} \int_0^\infty \frac{d}{dt} \langle \boldsymbol{\mu}_i(t) \cdot \boldsymbol{\mu}_i(0) \rangle e^{i\omega t} dt. \quad (4.18)$$

La constante diélectrique statique se calcule facilement. À fréquence nulle, on déduit en effet de la formule (4.18)¹⁰ :

$$\epsilon_s - 1 = \frac{4\pi N}{3kTV} \langle \boldsymbol{\mu}_i^2(0) \rangle. \quad (4.19)$$

On déduit des équations (4.18) et (4.19) :

$$\frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon_s - 1} = - \int_0^\infty \frac{d}{dt} \left[\frac{\langle \boldsymbol{\mu}_i(t) \cdot \boldsymbol{\mu}_i(0) \rangle}{\langle \boldsymbol{\mu}_i^2(0) \rangle} \right] e^{i\omega t} dt. \quad (4.20)$$

Si \mathbf{u}_i désigne le vecteur unitaire parallèle à $\boldsymbol{\mu}_i$, on peut réécrire l'équation (4.20) sous la forme

$$\boxed{\frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon_s - 1} = - \int_0^\infty \frac{dS(t)}{dt} e^{i\omega t} dt,} \quad (4.21)$$

¹⁰ La fonction d'autocorrélation $\langle \boldsymbol{\mu}_i(t) \cdot \boldsymbol{\mu}_i(0) \rangle$ tend vers 0 aux grands temps.

où la fonction d'autocorrélation

$$S(t) = \langle \mathbf{u}_i(t) \cdot \mathbf{u}_i(0) \rangle \quad (4.22)$$

est une mesure de la corrélation de $\mathbf{u}_i(t)$ avec $\mathbf{u}_i(0)$. Initialement, $S(t = 0)$ vaut $u_i^2(0) = 1$; au fur et à mesure des collisions que subit la molécule, $S(t)$ décroît et tend vers zéro aux grands temps.

4.4. La fonction d'autocorrélation $S(t)$

Le calcul explicite de $S(t)$ nécessite un modèle pour la dynamique microscopique du dipôle rigide. Si, en première approximation, on suppose simplement que $S(t)$ décroît exponentiellement à partir de sa valeur initiale, c'est-à-dire si l'on écrit

$$S(t) = e^{-|t|/\tau}, \quad (4.23)$$

le temps τ étant une mesure de la durée de la corrélation, on obtient pour la constante diélectrique l'expression

$$\frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon_s - 1} = \int_0^\infty \frac{1}{\tau} e^{-t/\tau} e^{i\omega t} dt = \frac{1}{1 - i\omega\tau}. \quad (4.24)$$

C'est le résultat de Debye (formule (3.3)).

Cependant, aux fréquences mettant en jeu des temps $|t| \ll \tau$, ce résultat n'est pas correct. La forme approchée exponentielle – “en toile de tente” – de $S(t)$ n'est pas valable aux temps courts. La fonction $S(t)$ doit en effet être analytique à l'origine. De plus – comme toute fonction d'autocorrélation classique – $S(t)$ est une fonction paire. Elle doit donc posséder à l'origine une tangente horizontale¹¹. On peut écrire, en intégrant par parties l'expression (4.21),

$$\frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon_s - 1} = -\frac{1}{i\omega} e^{i\omega t} \dot{S}(t) \Big|_0^\infty + \frac{1}{i\omega} \int_0^\infty \ddot{S}(t) e^{i\omega t} dt. \quad (4.25)$$

En réitérant cette intégration par parties, on engendre un développement de $\epsilon(\omega)$ en puissances inverses de ω :

$$\frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon_s - 1} = \frac{\dot{S}(0)}{i\omega} - \frac{\ddot{S}(0)}{(i\omega)^2} + \dots \quad (4.26)$$

Comme $\dot{S}(0) = 0$, le premier terme non nul du développement (4.26) est le terme en $\ddot{S}(0)$. Par suite, aux grandes valeurs de ω , on a :

$$\frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon_s - 1} \simeq \frac{\ddot{S}(0)}{\omega^2}. \quad (4.27)$$

¹¹ La forme (4.23) de $S(t)$ utilisée dans le modèle de Debye n'est qu'une approximation, qui ne possède pas la propriété d'analyticité à l'origine.

Cette quantité est négative. En prenant les parties réelle et imaginaire¹² des deux membres de l'équation approchée (4.27), il vient :

$$\begin{cases} \frac{\epsilon'(\omega) - 1}{\epsilon_s - 1} = \frac{\ddot{S}(0)}{\omega^2}, \\ \frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon_s - 1} = 0. \end{cases} \quad (4.28)$$

Ceci explique la protubérance $\epsilon' < 1$ observée sur le diagramme Cole-Cole expérimental (Fig. 3).

En ce qui concerne le coefficient d'absorption $K = \omega\epsilon''/nc$, on trouve qu'il tend vers zéro lorsque $\omega \rightarrow \infty$. Ceci explique la redescente de la courbe $K(\omega)$ observée aux hautes fréquences (Fig. 3).

¹² Dans le calcul effectué ici, nous avons négligé les corrélations d'orientation entre des molécules différentes. Ceci explique le résultat $\epsilon'' = 0$. Si l'on tient compte de ces corrélations, on obtient une partie imaginaire non nulle de la constante diélectrique.

Bibliographie

N.W. ASHCROFT and N.D. MERMIN, *Solid state physics*, W.B. Saunders Company, Philadelphie, 1976.

R.H. COLE, *Correlation function theory of dielectric relaxation*, J. Chem. Phys. **42**, 637 (1965).

S.H. GLARUM, *Dielectric relaxation of polar liquids*, J. Chem. Phys. **33**, 1371 (1960).

W. JONES and N.H. MARCH, *Theoretical solid-state physics : non-equilibrium and disorder*, Vol. 2, Dover Publications, New York, 1973.

C. KITTEL, *Introduction to solid state physics*, Fourth edition, Wiley, New York, 1971.

R. KUBO, M. TODA and N. HASHITSUME, *Statistical physics II : nonequilibrium statistical mechanics*, Second edition, Springer-Verlag, Berlin, 1991.

D.A. MCQUARRIE, *Statistical mechanics*, Harper Collins Publishers, New York, 1976.

21. Théorie quantique du transport électronique

1. Formule de Green-Kubo

De manière générale, les coefficients de transport peuvent, dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire, s'exprimer en termes des fonctions de corrélation à l'équilibre des courants appropriés. Les formules correspondantes sont les *formules de Green-Kubo*.

Nous allons établir ici la formule de Green-Kubo – dite aussi *formule de Kubo-Nakano* – pour le tenseur de conductivité électrique. Le système des porteurs de charge est décrit, au niveau microscopique, par la mécanique quantique. La formule de Kubo-Nakano est ainsi à la base de la théorie quantique de la conduction électrique. Nous supposerons tout d'abord pour simplifier que le champ électrique appliqué est spatialement uniforme, puis nous passerons au cas général d'un champ non uniforme.

1.1. Conductivité en champ électrique uniforme

On considère un matériau conducteur auquel est appliqué un champ électrique spatialement uniforme $\mathbf{E}(t)$. Si le champ est appliqué selon la direction β , le hamiltonien de perturbation peut s'écrire

$$H_1(t) = -e \sum_i r_{i,\beta} E_\beta(t), \quad (1.1)$$

où les r_i sont les opérateurs position des différents électrons et où la sommation est étendue à tous les électrons de l'échantillon de volume V .

L'opérateur densité de courant au point \mathbf{r} est défini par

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = \frac{e}{2} \sum_i \{\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \mathbf{v}_i\}_+ = \frac{e}{2} \sum_i (\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \mathbf{v}_i + \mathbf{v}_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)), \quad (1.2)$$

où $\mathbf{v}_i = \dot{\mathbf{r}}_i$ est la vitesse de l'électron i .

Le champ électrique étant uniforme, il en est de même de l'opérateur densité de courant, que l'on peut par conséquent définir par

$$\mathbf{J} = \frac{1}{V} \int \mathbf{J}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (1.3)$$

ce qui donne

$$\mathbf{J} = \frac{e}{V} \sum_i \mathbf{v}_i. \quad (1.4)$$

La théorie de la réponse linéaire¹, avec $A = e \sum_i r_{i,\beta}$ et $B = J_\alpha$, permet d'obtenir la valeur moyenne $\langle J_\alpha(t) \rangle$ de la composante sur l'axe α de la densité de courant :

$$\langle J_\alpha(t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\chi}_{BA}(t-t') E_\beta(t') dt'. \quad (1.5)$$

La fonction de réponse $\tilde{\chi}_{BA}(t)$ intervenant dans la formule (1.5) est donnée par

$$\tilde{\chi}_{BA}(t) = \frac{i}{\hbar} \Theta(t) \langle [J_\alpha(t), e \sum_i r_{i,\beta}] \rangle. \quad (1.6)$$

Le système non perturbé étant supposé en équilibre canonique à la température $T = 1/k\beta$, on peut aussi écrire $\tilde{\chi}_{BA}(t)$ à l'aide de la fonction de corrélation canonique de Kubo $\tilde{K}_{BA}(t) = V \tilde{K}_{J_\alpha J_\beta}(t)$:

$$\tilde{\chi}_{BA}(t) = \Theta(t) V \int_0^\beta \langle J_\beta(-i\hbar\lambda) J_\alpha(t) \rangle d\lambda. \quad (1.7)$$

La susceptibilité généralisée correspondante est le tenseur de conductivité électrique $\underline{\sigma}(\omega)$, de composantes

$$\sigma_{\alpha\beta}(\omega) = V \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_0^\infty e^{(i\omega - \epsilon)t} dt \int_0^\beta \langle J_\beta(-i\hbar\lambda) J_\alpha(t) \rangle d\lambda. \quad (1.8)$$

La conductivité se calcule donc à partir d'une fonction de corrélation courant-courant à l'équilibre. La formule (1.8) est la formule de Kubo-Nakano pour le tenseur de conductivité en champ électrique uniforme².

1.2. Généralisation au cas non uniforme

L'étude précédente peut être étendue au cas où le champ électrique appliqué dépend, non seulement du temps, mais aussi de la position. Le tenseur de conductivité $\underline{\sigma}(\mathbf{q}, \omega)$ est alors une fonction, non seulement de la fréquence angulaire, mais aussi du vecteur d'onde.

¹ Voir le chapitre 17.

² En utilisant le fait que la fonction de réponse $\tilde{\chi}_{BA}(t)$ est réelle, on peut aussi écrire les composantes du tenseur de conductivité sous la forme équivalente :

$$\sigma_{\alpha\beta}(\omega) = V \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_0^\infty e^{(i\omega - \epsilon)t} dt \int_0^\beta \langle J_\alpha(0) J_\beta(-t + i\hbar\lambda) \rangle d\lambda.$$

Pour un champ électrique appliqué non homogène $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$, la perturbation est décrite par le hamiltonien

$$H_1(t) = \int \phi(\mathbf{r}, t) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (1.9)$$

où l'opérateur $\rho(\mathbf{r}) = e \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ est la densité de charges au point \mathbf{r} et où $\phi(\mathbf{r}, t)$ désigne le potentiel électrostatique dont dérive le champ : $E_\beta(\mathbf{r}, t) = -\nabla_\beta \phi(\mathbf{r}, t)$.

Pour faire apparaître explicitement le champ $E_\beta(\mathbf{r}, t)$ dans la perturbation, on peut introduire l'opérateur \dot{H}_1 défini par

$$\dot{H}_1 = \frac{1}{i\hbar} [H_1, H_0] \quad (1.10)$$

(la dérivation correspond donc à l'évolution non perturbée). On a :

$$\dot{H}_1 = \int \phi(\mathbf{r}, t) \dot{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (1.11)$$

L'équation de continuité

$$\dot{\rho}(\mathbf{r}) = -\nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}). \quad (1.12)$$

permet de relier $\dot{\rho}(\mathbf{r})$ à $\mathbf{J}(\mathbf{r})$. L'expression (1.11) de \dot{H}_1 se réécrit alors

$$\dot{H}_1 = - \int \phi(\mathbf{r}, t) \nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (1.13)$$

soit encore

$$\dot{H}_1 = - \int \nabla \cdot [\phi(\mathbf{r}, t) \mathbf{J}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} + \int \mathbf{J}(\mathbf{r}) \cdot \nabla \phi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}. \quad (1.14)$$

La première contribution à \dot{H}_1 peut être transformée en intégrale de surface du flux $\phi(\mathbf{r}, t) \mathbf{J}(\mathbf{r})$ et annulée grâce à un choix convenable des conditions aux limites. Il vient alors

$$\dot{H}_1 = - \int E_\beta(\mathbf{r}, t) J_\beta(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (1.15)$$

Sur cette expression de \dot{H}_1 , qui est de la forme générale

$$\dot{H}_1 = - \int a(\mathbf{r}, t) \dot{A}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (1.16)$$

il est facile d'identifier $a(\mathbf{r}, t) = E_\beta(\mathbf{r}, t)$ et $\dot{A}(\mathbf{r}) = J_\beta(\mathbf{r})$.

On peut alors calculer la valeur moyenne $\langle J_\alpha(\mathbf{r}, t) \rangle$ en appliquant la théorie générale de la réponse linéaire, avec $B(\mathbf{r}) = J_\alpha(\mathbf{r})$:

$$\langle J_\alpha(\mathbf{r}, t) \rangle = \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\chi}_{BA}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') E_\beta(\mathbf{r}', t') dt'. \quad (1.17)$$

La fonction de réponse $\tilde{\chi}_{BA}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t')$ est donnée par

$$\tilde{\chi}_{BA}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') = \Theta(t - t') \int_0^\beta \langle J_\beta(\mathbf{r}', -i\hbar\lambda) J_\alpha(\mathbf{r}, t - t') \rangle d\lambda. \quad (1.18)$$

On définit les transformées de Fourier spatiales et temporelles $E_\beta(\mathbf{q}, \omega)$ et $\langle J_\alpha(\mathbf{q}, \omega) \rangle$ de $E_\beta(\mathbf{r}, t)$ et $\langle J_\alpha(\mathbf{r}, t) \rangle$ par

$$E_\beta(\mathbf{q}, \omega) = \int d\mathbf{r} \int E_\beta(\mathbf{r}, t) e^{-i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} dt \quad (1.19)$$

et

$$\langle J_\alpha(\mathbf{q}, \omega) \rangle = \int d\mathbf{r} \int \langle J_\alpha(\mathbf{r}, t) \rangle e^{-i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} dt. \quad (1.20)$$

On obtient, par transformation de Fourier de l'équation (1.18),

$$\langle J_\alpha(\mathbf{q}, \omega) \rangle = \sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega) E_\beta(\mathbf{q}, \omega). \quad (1.21)$$

Les composantes $\sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega)$ du tenseur de conductivité $\underline{\sigma}(\mathbf{q}, \omega)$ sont données par l'expression

$$\sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega) = \int d(\mathbf{r} - \mathbf{r}') e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_0^\infty d(t - t') e^{(i\omega - \epsilon)(t - t')} \int_0^\beta \langle J_\beta(\mathbf{r}', -i\hbar\lambda) J_\alpha(\mathbf{r}, t - t') \rangle d\lambda. \quad (1.22)$$

En introduisant l'intégration supplémentaire $\frac{1}{V} \int d\mathbf{r} = 1$, et en effectuant le changement de variables $(\mathbf{r}, \mathbf{r} - \mathbf{r}') \rightarrow (\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, on vérifie facilement que l'expression (1.22) peut se mettre sous une forme équivalente faisant intervenir une fonction de corrélation des transformées de Fourier spatiales des densités de courant. Ceci conduit à la formule de Kubo-Nakano³ pour $\sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega)$:

$$\sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{V} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_0^\infty dt e^{(i\omega - \epsilon)t} \int_0^\beta \langle J_\beta(-\mathbf{q}, -i\hbar\lambda) J_\alpha(\mathbf{q}, t) \rangle d\lambda. \quad (1.23)$$

³ On peut aussi écrire les composantes du tenseur de conductivité sous la forme équivalente :

$$\sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{V} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_0^\infty dt e^{(i\omega - \epsilon)t} \int_0^\beta \langle J_\alpha(\mathbf{q}, 0) J_\beta(-\mathbf{q}, -t + i\hbar\lambda) \rangle d\lambda.$$

2. Formule de Kubo-Greenwood

Dans certains cas, on peut donner à la formule (1.23) une forme beaucoup plus explicite. En particulier, dans le cas d'un gaz d'électrons sans interactions, il est possible d'exprimer la partie réelle de la conductivité à vecteur d'onde nul à l'aide des fonctions de corrélation à l'équilibre des courants à une particule. Cette expression de $\Re \sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{q} = 0, \omega)$ constitue la *formule de Kubo-Greenwood*.

2.1. Rappels de seconde quantification

Le gaz d'électrons est un gaz de fermions. Si les électrons sont libres, les états propres à une particule sont des ondes planes, définies par leur vecteur d'onde \mathbf{k}_i . L'ensemble des électrons peut être décrit dans une représentation en nombres d'occupation, dans laquelle on introduit le nombre d'occupation n_i de l'état à une particule $|\mathbf{k}_i\rangle$. Comme il s'agit de fermions, n_i peut valoir, soit 0, soit 1.

Les opérateurs création et annihilation d'une particule dans l'état $|\mathbf{k}_i\rangle$ agissent de la façon suivante sur l'état $|n_1 \dots n_i \dots\rangle$:

$$\begin{aligned} a_{\mathbf{k}_i}^\dagger |n_1 \dots n_i \dots\rangle &= (-1)^{\Sigma_i} (1 - n_i) |n_1 \dots n_i + 1 \dots\rangle, \\ a_{\mathbf{k}_i} |n_1 \dots n_i \dots\rangle &= (-1)^{\Sigma_i} n_i |n_1 \dots n_i - 1 \dots\rangle. \end{aligned} \quad (2.1)$$

Dans les formules (2.1), on a posé

$$\Sigma_i = n_1 + n_2 + \dots + n_{i-1}. \quad (2.2)$$

Les opérateurs création et annihilation vérifient les relations d'anticommuation

$$\begin{aligned} \{a_{\mathbf{k}_i}, a_{\mathbf{k}_j}^\dagger\}_+ &= \delta_{ij}, \\ \{a_{\mathbf{k}_i}, a_{\mathbf{k}_j}\}_+ &= 0, \\ \{a_{\mathbf{k}_i}^\dagger, a_{\mathbf{k}_j}^\dagger\}_+ &= 0. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Les opérateurs champ (création et annihilation de particules) au point \mathbf{r} sont définis par

$$\begin{aligned} \psi^\dagger(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_i e^{-i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} a_{\mathbf{k}_i}^\dagger(t), \\ \psi(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_i e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} a_{\mathbf{k}_i}(t), \end{aligned} \quad (2.4)$$

ou, plus généralement, si les états propres à une particule sont des fonctions $\phi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r})$, par

$$\begin{aligned} \psi^\dagger(\mathbf{r}, t) &= \sum_i \phi_{\mathbf{k}_i}^*(\mathbf{r}) a_{\mathbf{k}_i}^\dagger(t), \\ \psi(\mathbf{r}, t) &= \sum_i \phi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}) a_{\mathbf{k}_i}(t). \end{aligned} \quad (2.5)$$

Pour un gaz d'électrons sans interactions, de hamiltonien $H_0 = \sum_{\mathbf{k}_i} \epsilon_{\mathbf{k}_i} a_{\mathbf{k}_i}^\dagger a_{\mathbf{k}_i}$, on a :

$$a_{\mathbf{k}_i}(t) = a_{\mathbf{k}_i} e^{-i\epsilon_{\mathbf{k}_i} t/\hbar}, \quad a_{\mathbf{k}_i}^\dagger(t) = a_{\mathbf{k}_i}^\dagger e^{i\epsilon_{\mathbf{k}_i} t/\hbar}. \quad (2.6)$$

2.2. Expression des courants $J_\alpha(\mathbf{q} = 0, t)$ et $J_\beta(\mathbf{q} = 0, -i\hbar\lambda)$ à l'aide des états à une particule

Pour exprimer la densité de courant à l'aide des opérateurs champ, on part de l'équation de continuité (1.12), dans laquelle la densité de charges s'exprime comme

$$\rho(\mathbf{r}, t) = e \psi^\dagger(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t), \quad (2.7)$$

et l'on vérifie que, pour un gaz d'électrons sans interactions, la composante sur l'axe α de l'opérateur densité de courant s'écrit sous la forme

$$J_\alpha(\mathbf{r}, t) = \frac{e\hbar}{2mi} \left(\psi^\dagger(\mathbf{r}, t) \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial x_\alpha} - \frac{\partial \psi^\dagger(\mathbf{r}, t)}{\partial x_\alpha} \psi(\mathbf{r}, t) \right). \quad (2.8)$$

La transformée de Fourier spatiale de $J_\alpha(\mathbf{r}, t)$ est⁴ :

$$J_\alpha(\mathbf{q}, t) = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \frac{e\hbar}{2mi} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \left[\phi_{\mathbf{k}_1}^*(\mathbf{r}) \frac{\partial \phi_{\mathbf{k}_2}(\mathbf{r})}{\partial x_\alpha} a_{\mathbf{k}_1}^\dagger a_{\mathbf{k}_2} - \frac{\partial \phi_{\mathbf{k}_1}^*(\mathbf{r})}{\partial x_\alpha} \phi_{\mathbf{k}_2}(\mathbf{r}) a_{\mathbf{k}_1}^\dagger a_{\mathbf{k}_2} \right]. \quad (2.9)$$

À vecteur d'onde nul, il vient :

$$J_\alpha(\mathbf{q} = 0, t) = \int d\mathbf{r} \frac{e\hbar}{2mi} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \left[\phi_{\mathbf{k}_1}^*(\mathbf{r}) \frac{\partial \phi_{\mathbf{k}_2}(\mathbf{r})}{\partial x_\alpha} a_{\mathbf{k}_1}^\dagger a_{\mathbf{k}_2} - \frac{\partial \phi_{\mathbf{k}_1}^*(\mathbf{r})}{\partial x_\alpha} \phi_{\mathbf{k}_2}(\mathbf{r}) a_{\mathbf{k}_1}^\dagger a_{\mathbf{k}_2} \right]. \quad (2.10)$$

Il est possible d'intégrer par parties le second terme de la formule (2.10) : le terme tout intégré ne donne aucune contribution et l'autre terme vient doubler le premier. On obtient ainsi⁵

$$J_\alpha(\mathbf{q} = 0, t) = \frac{e}{m} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \langle \mathbf{k}_1 | p_\alpha | \mathbf{k}_2 \rangle a_{\mathbf{k}_1}^\dagger(t) a_{\mathbf{k}_2}(t), \quad (2.11)$$

où p_α désigne la composante sur l'axe α de l'impulsion à une particule (définie par $p_\alpha = (\hbar/i)\partial/\partial x_\alpha$). On en déduit, en utilisant la formule (2.6),

$$\begin{aligned} J_\alpha(\mathbf{q} = 0, t) &= \frac{e}{m} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \langle \mathbf{k}_1 | p_\alpha | \mathbf{k}_2 \rangle e^{i(\epsilon_{\mathbf{k}_1} - \epsilon_{\mathbf{k}_2})t/\hbar} a_{\mathbf{k}_1}^\dagger a_{\mathbf{k}_2}, \\ J_\beta(\mathbf{q} = 0, -i\hbar\lambda) &= \frac{e}{m} \sum_{\mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4} \langle \mathbf{k}_3 | p_\beta | \mathbf{k}_4 \rangle e^{(\epsilon_{\mathbf{k}_3} - \epsilon_{\mathbf{k}_4})\lambda} a_{\mathbf{k}_3}^\dagger a_{\mathbf{k}_4}. \end{aligned} \quad (2.12)$$

⁴ Dans les formules (2.9) et (2.10), les opérateurs $a_{\mathbf{k}_1}^\dagger$ et $a_{\mathbf{k}_2}$ sont naturellement pris à l'instant t auquel on calcule le courant, bien que, pour alléger l'écriture, ceci n'ait pas été noté explicitement.

⁵ Pour simplifier l'écriture, nous désignons ici par $|\mathbf{k}_i\rangle$ les états propres à une particule, même si ce ne sont pas des ondes planes, les adaptations nécessaires pouvant facilement être effectuées ultérieurement.

Notons l'hermiticité des opérateurs $J_\alpha(\mathbf{q} = 0)$ et $J_\beta(\mathbf{q} = 0)$, propriété qui jouera un rôle crucial dans la suite.

2.3. Calcul de la partie réelle du tenseur de conductivité à vecteur d'onde nul

Reportant les expressions (2.12) de $J_\alpha(0, t)$ et de $J_\beta(0, -i\hbar\lambda)$ dans la formule (1.23) pour $\sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega)$ prise à $\mathbf{q} = 0$, on obtient :

$$\sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{q} = 0, \omega) = \frac{1}{V} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_0^\infty dt e^{(i\omega - \epsilon)t} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4} \frac{e^2}{m^2} \langle \mathbf{k}_1 | p_\alpha | \mathbf{k}_2 \rangle \langle \mathbf{k}_3 | p_\beta | \mathbf{k}_4 \rangle e^{-i(\epsilon_{\mathbf{k}_2} - \epsilon_{\mathbf{k}_1})t/\hbar} \langle a_{\mathbf{k}_3}^\dagger a_{\mathbf{k}_4} a_{\mathbf{k}_1}^\dagger a_{\mathbf{k}_2} \rangle \int_0^\beta e^{(\epsilon_{\mathbf{k}_3} - \epsilon_{\mathbf{k}_4})\lambda} d\lambda. \quad (2.13)$$

Il reste à calculer la moyenne à l'équilibre $\langle a_{\mathbf{k}_3}^\dagger a_{\mathbf{k}_4} a_{\mathbf{k}_1}^\dagger a_{\mathbf{k}_2} \rangle$. D'après les règles générales sur les valeurs moyennes à l'équilibre de produits d'opérateurs création et annihilation, les deux seules possibilités d'avoir un résultat non nul en moyenne sont, d'une part $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3 = \mathbf{k}_4$ et, d'autre part, $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_4, \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3$.

La contribution du terme $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3 = \mathbf{k}_4$ contient la somme

$$\sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_3} \langle \mathbf{k}_1 | p_\alpha | \mathbf{k}_1 \rangle \langle \mathbf{k}_3 | p_\beta | \mathbf{k}_3 \rangle n_{\mathbf{k}_1} n_{\mathbf{k}_3}, \quad (2.14)$$

où $n_{\mathbf{k}_i} = \langle a_{\mathbf{k}_i}^\dagger a_{\mathbf{k}_i} \rangle$ est le nombre moyen d'électrons dans l'état $|\mathbf{k}_i\rangle$ à l'équilibre thermique. Or il n'y a pas de courant à l'équilibre thermique, donc

$$\sum_{\mathbf{k}} \langle \mathbf{k} | p | \mathbf{k} \rangle n_{\mathbf{k}} = 0. \quad (2.15)$$

La contribution du terme $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3 = \mathbf{k}_4$ à la moyenne $\langle a_{\mathbf{k}_3}^\dagger a_{\mathbf{k}_4} a_{\mathbf{k}_1}^\dagger a_{\mathbf{k}_2} \rangle$ est donc nulle.

On tient donc compte uniquement de la contribution du terme $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_4, \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3$. La composante $\sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{q} = 0, \omega)$ du tenseur de conductivité s'écrit :

$$\sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{q} = 0, \omega) = \frac{1}{V} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_0^\infty dt e^{(i\omega - \epsilon)t} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \frac{e^2}{m^2} \langle \mathbf{k}_1 | p_\alpha | \mathbf{k}_2 \rangle \langle \mathbf{k}_2 | p_\beta | \mathbf{k}_1 \rangle (1 - n_{\mathbf{k}_1}) n_{\mathbf{k}_2} e^{-i(\epsilon_{\mathbf{k}_2} - \epsilon_{\mathbf{k}_1})t/\hbar} \int_0^\beta e^{(\epsilon_{\mathbf{k}_2} - \epsilon_{\mathbf{k}_1})\lambda} d\lambda. \quad (2.16)$$

L'intégration sur t donne :

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_0^\infty dt e^{(i\omega - \epsilon)t} e^{i(\epsilon_{\mathbf{k}_1} - \epsilon_{\mathbf{k}_2})t/\hbar} = \text{vp} \frac{i}{\omega - (\epsilon_{\mathbf{k}_2} - \epsilon_{\mathbf{k}_1})/\hbar} + \pi \delta[\omega - (\epsilon_{\mathbf{k}_2} - \epsilon_{\mathbf{k}_1})/\hbar]. \quad (2.17)$$

Par ailleurs, on a

$$\int_0^\beta e^{(\epsilon_{\mathbf{k}_2} - \epsilon_{\mathbf{k}_1})\lambda} d\lambda = \frac{e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{k}_1} - \epsilon_{\mathbf{k}_2})} - 1}{\epsilon_{\mathbf{k}_2} - \epsilon_{\mathbf{k}_1}}, \quad (2.18)$$

et on vérifie facilement que

$$(1 - n_{\mathbf{k}_1})n_{\mathbf{k}_2} (e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{k}_1} - \epsilon_{\mathbf{k}_2})} - 1) = n_{\mathbf{k}_1} - n_{\mathbf{k}_2}. \quad (2.19)$$

On obtient ainsi finalement, pour la partie réelle du tenseur de conductivité à vecteur d'onde nul, la formule de Kubo-Greenwood,

$$\Re \sigma_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{\pi e^2}{m^2 \omega V} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \langle \mathbf{k}_1 | p_\alpha | \mathbf{k}_2 \rangle \langle \mathbf{k}_2 | p_\beta | \mathbf{k}_1 \rangle (n_{\mathbf{k}_1} - n_{\mathbf{k}_2}) \delta[\hbar\omega - (\epsilon_{\mathbf{k}_2} - \epsilon_{\mathbf{k}_1})],$$

(2.20)

qui, dans le cas d'un gaz d'électrons sans interactions, permet de relier la partie réelle de la conductivité à vecteur d'onde nul à des transitions entre états stationnaires à une particule.

La partie réelle de la conductivité à vecteur d'onde nul correspond à la partie dissipative de la susceptibilité. En effet, pour établir la formule de Green-Kubo (1.23), nous avons pris, dans les formules générales, $\dot{A}(\mathbf{r}) = J_\beta(\mathbf{r})$ et $B(\mathbf{r}) = J_\alpha(\mathbf{r})$, opérateurs dont les composantes de Fourier spatiales à vecteur d'onde nul sont hermitiques. Les signatures par renversement du temps des opérateurs $A(\mathbf{r})$ et $B(\mathbf{r})$ sont respectivement $\epsilon_A = +1$ et $\epsilon_B = -1$. Cela implique⁶, en désignant simplement par $\sigma_{\alpha\beta}(\omega)$ (au lieu de $\sigma_{\alpha\beta}(\omega, \mathbf{q} = 0)$) le tenseur de conductivité à vecteur d'onde nul, la relation

$$\sigma_{\alpha\beta}(\omega) = -\sigma_{\beta\alpha}(\omega), \quad (2.21)$$

et, en ce qui concerne la densité spectrale correspondante, c'est-à-dire la partie dissipative de la susceptibilité,

$$2i\xi_{\alpha\beta}(\omega) = \sigma_{\alpha\beta}(\omega) - \sigma_{\beta\alpha}^*(\omega) = \sigma_{\alpha\beta}(\omega) + \sigma_{\alpha\beta}^*(\omega) = 2\Re \sigma_{\alpha\beta}(\omega). \quad (2.22)$$

Dans un métal, on a la relation

$$\Im \underline{\epsilon}(\omega) = \frac{4\pi}{\omega} \Re \underline{\sigma}(\omega) \quad (2.23)$$

entre la partie imaginaire du tenseur de constante diélectrique et la partie réelle du tenseur de conductivité. La formule de Kubo-Greenwood donne donc également accès aux propriétés d'absorption optique (dans le cadre d'un modèle d'électrons indépendants).

⁶ Voir le chapitre 19.

3. Conductivité d'un gaz d'électrons en présence d'impuretés

Revenons sur la conductivité d'un gaz d'électrons dégénéré en présence d'impuretés, que nous avons déjà calculée⁷ en utilisant l'équation de Boltzmann, écrite dans l'approximation du temps de relaxation et linéarisée par rapport au champ électrique.

3.1. Temps de relaxation

Si le potentiel $V_i(\mathbf{r})$ créé par les impuretés reste suffisamment faible, les états électroniques en présence des impuretés peuvent s'obtenir à partir des états électroniques en l'absence de celles-ci *via* un calcul de perturbations. L'équation aux valeurs propres s'écrit, en présence des impuretés,

$$(H_0 + V_i)|\phi_{\mathbf{k}_i}\rangle = E_{\mathbf{k}_i}|\phi_{\mathbf{k}_i}\rangle, \quad (3.1)$$

tandis qu'en l'absence des impuretés l'équation correspondante s'écrit

$$H_0|\mathbf{k}_i\rangle = \epsilon_{\mathbf{k}_i}|\mathbf{k}_i\rangle. \quad (3.2)$$

Au premier ordre en perturbations, on a

$$|\phi_{\mathbf{k}_i}\rangle = |\mathbf{k}_i\rangle + \sum_{\mathbf{k}_j \neq \mathbf{k}_i} \frac{\langle \mathbf{k}_j | V_i | \mathbf{k}_i \rangle}{\epsilon_{\mathbf{k}_i} - \epsilon_{\mathbf{k}_j}} |\mathbf{k}_j\rangle, \quad (3.3)$$

et, par conséquent, pour $\mathbf{k}_1 \neq \mathbf{k}_2$,

$$\langle \phi_{\mathbf{k}_1} | p_x | \phi_{\mathbf{k}_2} \rangle = \hbar(k_{1x} - k_{2x}) \frac{\langle \mathbf{k}_1 | V_i | \mathbf{k}_2 \rangle}{\epsilon_{\mathbf{k}_2} - \epsilon_{\mathbf{k}_1}}. \quad (3.4)$$

Ce sont ces éléments de matrice entre états perturbés qui doivent être pris en compte dans la formule de Kubo-Greenwood (2.20). On obtient ainsi notamment :

$$\Re \sigma_{xx}(\omega) = \frac{\pi e^2}{m^2 \omega V} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \hbar^2 (k_{1x} - k_{2x})^2 \frac{|\langle \mathbf{k}_1 | V_i | \mathbf{k}_2 \rangle|^2}{(\hbar \omega)^2} (n_{\mathbf{k}_1} - n_{\mathbf{k}_2}) \delta[\hbar \omega - (\epsilon_{\mathbf{k}_2} - \epsilon_{\mathbf{k}_1})]. \quad (3.5)$$

Ce calcul perturbatif n'est valable que pour $V_i \ll \hbar \omega$, où V_i représente une valeur typique du module des éléments de matrice $\langle \mathbf{k}_1 | V_i | \mathbf{k}_2 \rangle$: il n'est donc pas valable à fréquence nulle.

Dans un métal, $|\mathbf{k}_1|$ et $|\mathbf{k}_2|$ sont tous deux proches de k_F , où k_F désigne le module du vecteur d'onde de Fermi. Supposons pour simplifier la surface de Fermi sphérique. On a alors, θ désignant l'angle entre les vecteurs \mathbf{k}_1 et \mathbf{k}_2 ,

$$|\mathbf{k}_{1x} - \mathbf{k}_{2x}|^2 = \frac{1}{3} |\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2|^2 \simeq \frac{2k_F^2}{3} (1 - \cos \theta). \quad (3.6)$$

⁷ Voir les chapitres 13 et 14.

Par ailleurs, on a

$$n_{\mathbf{k}_1} - n_{\mathbf{k}_2} = f_0(\epsilon_{\mathbf{k}_1}) - f_0(\epsilon_{\mathbf{k}_2}), \quad (3.7)$$

où f_0 désigne la fonction de Fermi-Dirac. Puisque, dans la formule de Kubo-Greenwood, $\epsilon_{\mathbf{k}_2}$ et $\epsilon_{\mathbf{k}_1}$ sont reliés par $\epsilon_{\mathbf{k}_2} - \epsilon_{\mathbf{k}_1} = \hbar\omega$, il vient, pour $\hbar\omega \ll \epsilon_F$,

$$f_0(\epsilon_{\mathbf{k}_1}) - f_0(\epsilon_{\mathbf{k}_2}) \simeq -\hbar\omega \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}_1}}, \quad (3.8)$$

soit

$$f_0(\epsilon_{\mathbf{k}_1}) - f_0(\epsilon_{\mathbf{k}_2}) \simeq \hbar\omega \delta(\epsilon_{\mathbf{k}_1} - \epsilon_F). \quad (3.9)$$

On obtient finalement, pour $V_i \ll \hbar\omega \ll \epsilon_F$,

$$\Re \sigma_{xx}(\omega) = \frac{e^2}{Vm^2\omega^2} \sum_{\mathbf{k}_1} \frac{\hbar^2 k_1^2}{3} \frac{1}{\tau(\mathbf{k}_1)} \delta(\epsilon_{\mathbf{k}_1} - \epsilon_F), \quad (3.10)$$

où le temps de relaxation $\tau(\mathbf{k}_1)$ est défini par⁸

$$\frac{1}{\tau(\mathbf{k}_1)} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}_2} |\langle \mathbf{k}_1 | V_i | \mathbf{k}_2 \rangle|^2 (1 - \cos \theta) \delta(\epsilon_{\mathbf{k}_2} - \epsilon_{\mathbf{k}_1}). \quad (3.11)$$

3.2. Conductivité

La partie réelle de la conductivité se calcule facilement grâce à la présence de la fonction delta dans la sommation de la formule (3.10). Il vient :

$$\Re \sigma_{xx}(\omega) = \frac{e^2}{Vm^2\omega^2} \frac{1}{\tau(\epsilon_F)} \sum_{\mathbf{k}_1} \frac{\hbar^2 k_1^2}{3} \delta\left[\frac{\hbar^2}{2m}(k_1^2 - k_F^2)\right]. \quad (3.12)$$

On vérifie facilement que

$$\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}_1} \frac{\hbar^2 k_1^2}{3} \delta\left[\frac{\hbar^2}{2m}(k_1^2 - k_F^2)\right] = m \frac{k_F^3}{3\pi^2} = mn,$$

où n est la densité du gaz d'électrons. On obtient donc :

$$\boxed{\Re \sigma_{xx}(\omega) = \frac{ne^2}{m\omega^2\tau(\epsilon_F)}}. \quad (3.13)$$

⁸ On retrouve ici l'expression du temps de relaxation pour la diffusion sur des impuretés obtenue au chapitre 14.

Notons que, si l'on réécrit la formule (3.13) sous la forme

$$\Re \sigma_{xx}(\omega) = \frac{ne^2\tau(\epsilon_F)}{m\omega^2[\tau(\epsilon_F)]^2}, \quad (3.14)$$

elle apparaît comme la limite pour $\omega\tau(\epsilon_F) \gg 1$ d'une formule de Drude généralisée,

$$\Re \sigma_{xx}(\omega) = \frac{\Re \sigma_{xx}(\omega = 0)}{1 + \omega^2[\tau(\epsilon_F)]^2}. \quad (3.15)$$

3.3. Au-delà du résultat de Drude : critère de Ioffe-Regel et transport quantique

Le calcul effectué – qui conduit à un résultat classique, le résultat de Drude – n'est toutefois valable que dans un domaine intermédiaire de fréquences, $1/\tau(\epsilon_F) \ll \omega \ll \epsilon_F/\hbar$. Lorsque la condition $\epsilon_F\tau(\epsilon_F) \gg \hbar$ n'est pas vérifiée, des effets spécifiquement quantiques sont susceptibles d'apparaître.

Cette condition s'écrit aussi, plus simplement,

$$\boxed{k_F l \gg 1}, \quad (3.16)$$

où $l \sim \hbar k_F \tau(\epsilon_F)/m$ est le *libre parcours moyen élastique*⁹ des électrons. La condition (3.16) est appelée *critère de Ioffe-Regel*.

Lorsque le désordre augmente et que le critère de Ioffe-Regel n'est plus vérifié, des effets quantiques tels que la *localisation faible*, due à des effets d'interférence quantique, apparaissent et modifient profondément les propriétés de transport du métal. Ces effets sont mis en évidence sur des systèmes de taille intermédiaire, appelés *systèmes mésoscopiques*.

⁹ Ce libre parcours moyen est relatif aux collisions des électrons avec les impuretés.

Bibliographie

- N.W. ASHCROFT and N.D. MERMIN, *Solid state physics*, Holt-Saunders, Philadelphia, 1976.
- A.L. FETTER and J.D. WALECKA, *Quantum theory of many-particle systems*, McGraw-Hill, New York, 1971.
- D. FORSTER, *Hydrodynamic fluctuations, broken symmetries, and correlation functions*, Addison-Wesley, Reading, 1990.
- D.A. GREENWOOD, *The Boltzmann equation in the theory of electrical conduction in metals*, Proc. Phys. Soc. London **71**, 585 (1958).
- Y. IMRY, *Introduction to mesoscopic physics*, Oxford University Press, Oxford, 1997.
- W. JONES and N.H. MARCH, *Theoretical solid-state physics : non-equilibrium and disorder*, Vol. 2, Dover Publications, New York, 1973.
- C. KITTEL, *Théorie quantique du solide*, Dunod, Paris, 1967.
- R. KUBO, *Statistical-mechanical theory of irreversible processes I. General theory and simple applications to magnetic and conduction problems*, J. Phys. Soc. Japan **12**, 570 (1957).
- R. KUBO, M. TODA and N. HASHITSUME, *Statistical physics II : nonequilibrium statistical mechanics*, Second edition, Springer-Verlag, Berlin, 1991.
- H. NAKANO, *A method of calculation of electrical conductivity*, Prog. Theor. Phys. **15**, 77 (1956); Prog. Theor. Phys. **17**, 145 (1957).
- M. PLISCHKE and B. BERGERSEN, *Equilibrium statistical physics*, Second edition, World Scientific, Singapour, 1994.
- H. SMITH and H.H. JENSEN, *Transport phenomena*, Oxford Science Publications, Oxford, 1989.
- R. ZWANZIG, *Time-correlation functions and transport coefficients in statistical mechanics*, Ann. Rev. Phys. Chem. **16**, 67 (1965).

22. Perturbations non mécaniques

1. Introduction

Dans un fluide, il peut exister des “forces thermiques” internes produites, soit par un gradient de température, soit par un gradient de concentration – dans le cas d’un mélange –, soit enfin par un gradient de vitesse moyenne. Clairement, les perturbations correspondantes ne sont pas hamiltoniennes. C’est pourquoi il ne semble pas possible d’appliquer directement la théorie de la réponse linéaire pour obtenir les réponses à ces forces, ou les susceptibilités généralisées correspondantes.

Il est cependant généralement admis qu’il existe pour ces quantités des expressions de la même forme que celles décrivant les réponses aux perturbations mécaniques. Notamment, pour un système à l’équilibre thermique, les fonctions de réponse et les susceptibilités généralisées s’expriment à l’aide des fonctions de corrélation canoniques des quantités physiques pertinentes. Les formules correspondantes sont les *formules de Green-Kubo*.

2. Production d’entropie à l’intérieur du fluide et “hamiltonien” de perturbation équivalent

Pour pouvoir appliquer la théorie de la réponse linéaire aux perturbations thermiques, nous nous proposons de trouver un “hamiltonien” de perturbation dont l’application soit équivalente – en un sens à préciser – à l’existence au sein du fluide de gradients de température, de concentration ou de vitesse moyenne. Une telle approche peut, en quelque sorte, être qualifiée de mécanique¹.

2.1. Production d’entropie

On considère un fluide à l’équilibre dans lequel la température et le potentiel chimique sont fixés et valent respectivement T_0 et μ_0 . S’il y a un écoulement, le système possède une vitesse moyenne d’ensemble \mathbf{u}_0 . Nous supposons ici que ce n’est pas le cas : $\mathbf{u}_0 = 0$.

¹ Toutefois, ceci ne signifie pas pour autant que l’on ait une connaissance détaillée des forces mécaniques régissant les processus considérés.

Si le système est écarté de l'équilibre, mais reste toutefois en équilibre local, il s'y produit des variations locales de la température, du potentiel chimique et de la vitesse moyenne, ces grandeurs devenant respectivement :

$$\begin{aligned} T(\mathbf{r}, t) &= T_0 + \delta T(\mathbf{r}, t), \\ \mu(\mathbf{r}, t) &= \mu_0 + \delta\mu(\mathbf{r}, t), \\ \mathbf{u}(\mathbf{r}, t) &= \delta\mathbf{u}(\mathbf{r}, t). \end{aligned} \quad (2.1)$$

Les processus irréversibles correspondants donnent lieu à une production d'entropie au sein du fluide. La source d'entropie σ_S est de la forme générale²

$$\sigma_S = \sum_k \nabla F_k \cdot \mathbf{J}_k, \quad (2.2)$$

où \mathbf{J}_k désigne la densité de courant de la quantité conservée X_k et ∇F_k la force généralisée correspondante.

Pour simplifier, nous ne prenons pas en compte ici les effets dissipatifs liés à la viscosité. La source d'entropie s'écrit dans ce cas sous la forme

$$\sigma_S = \mathbf{J}_E \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - \mathbf{J}_N \cdot \nabla \left(\frac{\mu}{T} \right), \quad (2.3)$$

où \mathbf{J}_N et \mathbf{J}_E sont respectivement les flux de particules et d'énergie. On cherche une expression équivalente de σ_S faisant apparaître explicitement les gradients de température et de concentration.

Tout d'abord, introduisant le flux de chaleur $\mathbf{J}_Q^* = T\mathbf{J}_S$, où \mathbf{J}_S est le flux d'entropie défini par $T\mathbf{J}_S = \mathbf{J}_E - \mu\mathbf{J}_N$, on obtient

$$\sigma_S = \mathbf{J}_Q^* \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - \mathbf{J}_N \cdot \frac{1}{T} \nabla \mu. \quad (2.4)$$

Le flux \mathbf{J}_Q^* contient, outre le terme de conduction de la chaleur, un terme correspondant au transport de la chaleur par convection. Dans la suite, au lieu de \mathbf{J}_Q^* , nous utiliserons le flux de chaleur $\mathbf{J}_Q = \mathbf{J}_Q^* - s_p T \mathbf{J}_N$, où s_p désigne l'entropie par particule. Le flux \mathbf{J}_Q ne contient que le terme de conduction de la chaleur³. On a

$$\mathbf{J}_E = \mathbf{J}_Q + (\mu + s_p T) \mathbf{J}_N, \quad (2.5)$$

soit encore

$$\mathbf{J}_E = \mathbf{J}_Q + h_p \mathbf{J}_N, \quad (2.6)$$

² Voir le chapitre 3.

³ Voir au chapitre 5 des remarques analogues sur les flux \mathbf{J}_Q et \mathbf{J}_Q^* dans le cadre de la conduction électronique.

où $h_p = \mu + s_p T$ désigne l'enthalpie par particule. En fonction de \mathbf{J}_Q et de \mathbf{J}_N , la source d'entropie σ_S s'écrit

$$\sigma_S = \mathbf{J}_Q \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - \mathbf{J}_N \cdot \frac{1}{T} \nabla \mu + s_p T \mathbf{J}_N \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right). \quad (2.7)$$

Le système est supposé en équilibre mécanique. Par suite, le gradient de potentiel chimique $\nabla \mu$ ne dépend que du gradient de température ∇T et du gradient de concentration ∇n . En désignant par $\nabla_n \mu$ la partie du gradient de potentiel chimique qui dépend de ∇n , on peut écrire

$$\nabla \mu = -s_p \nabla T + \nabla_n \mu, \quad (2.8)$$

où, par définition,

$$\nabla_n \mu = \left. \frac{\partial \mu}{\partial n} \right|_T \nabla n. \quad (2.9)$$

Il vient alors :

$$\sigma_S = \mathbf{J}_Q \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - \mathbf{J}_N \cdot \frac{1}{T} \nabla_n \mu. \quad (2.10)$$

C'est l'expression de la source d'entropie due aux effets dissipatifs au sein du fluide⁴.

2.2. Introduction d'un “hamiltonien” de perturbation équivalent

Il s'avère possible – formellement – de décrire un tel système de manière hamiltonienne, en considérant le fluide au sein duquel se produisent les processus irréversibles comme un système perturbé par un “hamiltonien” équivalent $H_1(t)$.

Pour définir $H_1(t)$, revenons au cas d'un conducteur perturbé par un champ électrique (perturbation mécanique)⁵. On a, dans ce cas,

$$H_1(t) = \int \phi(\mathbf{r}, t) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.11)$$

où $\rho(\mathbf{r})$ est la densité de charges au point \mathbf{r} et $\phi(\mathbf{r}, t)$ le potentiel électrostatique. Définissant

$$\dot{H}_1 = \int \phi(\mathbf{r}, t) \dot{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.12)$$

⁴ L'expression complète de la source d'entropie dans le fluide, compte tenu des effets dissipatifs liés à la viscosité qui ne sont pas pris en compte dans la formule (2.10), est en fait

$$\sigma_S = \mathbf{J}_Q \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - \mathbf{J}_N \cdot \frac{1}{T} \nabla_n \mu + \frac{\eta}{2T} \left(\frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right)^2,$$

où η est le coefficient de viscosité.

⁵ Voir le chapitre 21.

la dérivation correspondant à l'évolution non perturbée, on vérifie que

$$\dot{H}_1 = - \int \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.13)$$

où $\mathbf{J} = q\mathbf{J}_N$ est la densité de courant électrique, q désignant la charge des porteurs.

En présence d'un champ électrique, le potentiel électrochimique $\bar{\mu} = \mu + q\phi$ remplace le potentiel chimique μ dans l'expression générale (2.10) de σ_S . La source d'entropie s'écrit :

$$\sigma_S = \frac{1}{T} \mathbf{E} \cdot \mathbf{J}. \quad (2.14)$$

La comparaison des expressions (2.13) de \dot{H}_1 et (2.14) de σ_S montre que \dot{H}_1/T est l'opposé de la production d'entropie au sein du système :

$$\boxed{\dot{H}_1 = -T \int \sigma_S d\mathbf{r}.} \quad (2.15)$$

C'est cette relation, établie sur l'exemple d'un conducteur perturbé par un champ électrique, que nous proposons d'étendre à d'autres situations, non hamiltoniennes, telles que celle d'un fluide perturbé par un gradient de température, de concentration ou de vitesse moyenne.

2.3. "Hamiltonien" de perturbation équivalent dans un fluide

Considérons un fluide au sein duquel se produisent des variations locales de la température, du potentiel chimique et de la vitesse moyenne, et posons

$$H_1(t) = \int h_1(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}, \quad (2.16)$$

avec

$$h_1(\mathbf{r}, t) = \frac{\delta T(\mathbf{r}, t)}{T} [e(\mathbf{r}, t) - \mu n(\mathbf{r}, t)] + \delta\mu(\mathbf{r}, t)n(\mathbf{r}, t) + \delta\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{g}(\mathbf{r}, t), \quad (2.17)$$

où $n(\mathbf{r}, t)$, $e(\mathbf{r}, t)$ et $\mathbf{g}(\mathbf{r}, t)$ désignent respectivement les densités locales de particules, d'énergie et de quantité de mouvement.

Dans un système à un seul constituant, le potentiel chimique n'ayant pas de signification physique directe, il est plus approprié d'éliminer le potentiel chimique local au profit de la pression locale en utilisant la relation thermodynamique, dite *relation de Gibbs-Duhem*,

$$dP = nd\mu + (e + P - \mu n) \frac{dT}{T}, \quad (2.18)$$

ou son équivalent local,

$$\delta P(\mathbf{r}, t) = n\delta\mu(\mathbf{r}, t) + (e + P - \mu n) \frac{\delta T(\mathbf{r}, t)}{T}. \quad (2.19)$$

Dans les équations (2.18) et (2.19), n , e et P désignent les valeurs d'équilibre thermodynamique global de la densité de particules, de la densité d'énergie et de la pression. On réécrit alors $h_1(\mathbf{r}, t)$ sous la forme

$$h_1(\mathbf{r}, t) = \frac{\delta T(\mathbf{r}, t)}{T} \left[e(\mathbf{r}, t) - \frac{e + P}{n} n(\mathbf{r}, t) \right] + \frac{\delta P(\mathbf{r}, t)}{n} n(\mathbf{r}, t) + \delta \mathbf{u}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{g}(\mathbf{r}, t). \quad (2.20)$$

Il convient maintenant d'examiner la pertinence de la proposition (2.16)–(2.17) (ou (2.20)) pour $H_1(t)$ en montrant que la propriété (2.15) est effectivement vérifiée, autrement dit que \dot{H}_1/T est bien l'opposé de la production d'entropie au sein du fluide.

La quantité \dot{H}_1 est de la forme générale

$$\dot{H}_1 = - \int a(\mathbf{r}, t) \dot{A}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.21)$$

où $a(\mathbf{r}, t)$ désigne le champ appliqué et $A(\mathbf{r})$ l'opérateur qui se couple à ce champ. Les gradients de température, de potentiel chimique ou de vitesse moyenne locales sont imposés. Chacun d'eux est très directement lié à une force appliquée $a(\mathbf{r}, t)$. Les quantités qui se couplent à ces forces et qui jouent le rôle de l'opérateur $A(\mathbf{r})$ dépendent de $e(\mathbf{r}, t) - \mu n(\mathbf{r}, t)$, $n(\mathbf{r}, t)$ et $\mathbf{g}(\mathbf{r}, t)$, qui évoluent selon les équations de l'hydrodynamique⁶,

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \frac{1}{m} \nabla \cdot \mathbf{g}(\mathbf{r}, t) &= 0, \\ \frac{\partial \mathbf{g}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \underline{P}(\mathbf{r}, t) &= 0, \\ \frac{\partial e(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_E(\mathbf{r}, t) &= 0, \end{aligned} \quad (2.22)$$

où $\underline{P}(\mathbf{r}, t)$ désigne le tenseur des pressions et $\mathbf{J}_E(\mathbf{r}, t)$ le flux d'énergie. Sous leur forme linéarisée, valable pour des fluctuations de faible amplitude, les composantes de la densité de quantité de mouvement et celles du tenseur des pressions s'écrivent respectivement :

$$g_i(\mathbf{r}, t) = mn u_i(\mathbf{r}, t), \quad (2.23)$$

⁶ L'utilisation des équations de l'hydrodynamique suppose des variations lentes dans l'espace et dans le temps : le régime hydrodynamique est défini par

$$\omega\tau \ll 1, \quad |\mathbf{q}|l \ll 1,$$

où ω et \mathbf{q} désignent une fréquence angulaire et un vecteur d'onde typiques des modifications imposées au milieu, et τ et l le temps de collision et le libre parcours moyen.

$$P_{ij}(\mathbf{r}, t) = P(\mathbf{r}, t)\delta_{ij} - \eta\left[\frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{2}{3}\delta_{ij}\frac{\partial u_l}{\partial x_l}\right]. \quad (2.24)$$

Quant au flux d'énergie, il s'écrit

$$\mathbf{J}_E(\mathbf{r}, t) = \frac{e + P}{mn} \mathbf{g}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{J}_Q(\mathbf{r}, t) = \frac{e + P}{mn} \mathbf{g}(\mathbf{r}, t) - \kappa \nabla T(\mathbf{r}, t), \quad (2.25)$$

où κ désigne la conductivité thermique du fluide.

Pour simplifier l'exposé, nous allons traiter séparément le cas d'un gradient de température et celui d'un gradient de concentration. Nous montrerons que la relation (2.15) entre \dot{H}_1 et la source d'entropie est effectivement vérifiée. Ensuite, nous utiliserons la théorie générale de la réponse linéaire pour calculer les coefficients de transport correspondants, conductivité thermique et coefficient de diffusion. On obtient ainsi des formules de Green-Kubo qui permettent d'exprimer ces coefficients à l'aide des fonctions de corrélation des courants appropriés.

3. Tenseur de conductivité thermique

Considérons un fluide au sein duquel un gradient de température est appliqué selon la direction β et cherchons la valeur moyenne de la composante $J_{Q\alpha}$ sur l'axe α du courant de chaleur. Le "hamiltonien" équivalent $H_1(t)$ s'écrit pour ce problème :

$$H_1(t) = \int \frac{\delta T(\mathbf{r}, t)}{T} \left[e(\mathbf{r}, t) - \frac{e + P}{n} n(\mathbf{r}, t) \right] d\mathbf{r}. \quad (3.1)$$

3.1. Vérification de la pertinence du "hamiltonien" équivalent

Vérifions tout d'abord la relation (2.15) entre \dot{H}_1 et σ_S . En revenant à la définition de \dot{H}_1 et en utilisant les équations de conservation (2.22), on obtient

$$\dot{H}_1 = - \int \frac{\delta T(\mathbf{r}, t)}{T} \nabla \cdot \left[\mathbf{J}_E - \frac{e + P}{mn} \mathbf{g} \right] d\mathbf{r}, \quad (3.2)$$

c'est-à-dire

$$\dot{H}_1 = - \int \frac{\delta T(\mathbf{r}, t)}{T} \nabla \cdot \mathbf{J}_Q d\mathbf{r}. \quad (3.3)$$

L'intégrale sur \mathbf{r} se met sous la forme suivante :

$$\int \delta T(\mathbf{r}, t) [\nabla \cdot \mathbf{J}_Q(\mathbf{r})] d\mathbf{r} = \int \nabla \cdot [\delta T(\mathbf{r}, t) \mathbf{J}_Q(\mathbf{r})] d\mathbf{r} - \int \mathbf{J}_Q(\mathbf{r}) \cdot \nabla \delta T(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}. \quad (3.4)$$

Le premier terme du membre de droite de l'équation ci-dessus peut être transformé en intégrale de surface du flux $\delta T(\mathbf{r}, t) \mathbf{J}_Q$ et annulé par un choix convenable des conditions aux limites. Il vient alors :

$$\dot{H}_1 = -T \int \mathbf{J}_Q \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) d\mathbf{r}. \quad (3.5)$$

L'expression de la source d'entropie en présence d'un gradient de température se déduit de la formule (2.10) en y faisant $\nabla_n \mu = 0$. On vérifie effectivement la relation (2.15) entre \dot{H}_1 et σ_S .

3.2. Formule de Green-Kubo

Ayant identifié $H_1(t)$, on peut appliquer la théorie de la réponse linéaire avec $\dot{A} = J_{Q\beta}(\mathbf{r})$ et $B = J_{Q\alpha}$. La fonction scalaire $a(\mathbf{r}, t)$ (force appliquée) est ici $a(\mathbf{r}, t) = -(1/T) \nabla_\beta \delta T(\mathbf{r}, t)$. Pour calculer la valeur moyenne $\langle J_{Q\alpha}(\mathbf{r}, t) \rangle$, on écrit :

$$\langle J_{Q\alpha}(\mathbf{r}, t) \rangle = -\frac{1}{T} \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\chi}_{BA}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \nabla_\beta \delta T(\mathbf{r}', t') dt'. \quad (3.6)$$

En exprimant la fonction de réponse $\tilde{\chi}_{BA}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t')$ à l'aide de la fonction de corrélation canonique de Kubo⁷, il vient :

$$\langle J_{Q\alpha}(\mathbf{r}, t) \rangle = -\frac{1}{T} \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^t dt' \int_0^\beta \langle J_{Q\beta}(\mathbf{r}', -i\hbar\lambda) J_{Q\alpha}(\mathbf{r}, t - t') \rangle \nabla_\beta \delta T(\mathbf{r}', t') d\lambda. \quad (3.7)$$

On définit les transformées de Fourier spatiales et temporelles $[\nabla_\beta \delta T](\mathbf{q}, \omega)$ et $\langle J_{Q\alpha}(\mathbf{q}, \omega) \rangle$ de $[\nabla_\beta \delta T](\mathbf{r}, t)$ et $\langle J_{Q\alpha}(\mathbf{r}, t) \rangle$ par

$$\langle J_{Q\alpha}(\mathbf{q}, \omega) \rangle = \int d\mathbf{r} \int \langle J_{Q\alpha}(\mathbf{r}, t) \rangle e^{-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} dt \quad (3.8)$$

et

$$[\nabla_\beta \delta T](\mathbf{q}, \omega) = \int d\mathbf{r} \int [\nabla_\beta \delta T](\mathbf{r}, t) e^{-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} dt. \quad (3.9)$$

On obtient, par transformation de Fourier de l'équation (3.7),

$$\langle J_{Q\alpha}(\mathbf{q}, \omega) \rangle = -\kappa_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega) [\nabla_\beta \delta T](\mathbf{q}, \omega). \quad (3.10)$$

Les composantes $\kappa_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega)$ du tenseur de conductivité thermique $\underline{\kappa}(\mathbf{q}, \omega)$ sont données par l'expression⁸

$$\kappa_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{VT} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_0^\infty dt e^{(i\omega - \epsilon)t} \int_0^\beta \langle J_{Q\beta}(-\mathbf{q}, -i\hbar\lambda) J_{Q\alpha}(\mathbf{q}, t) \rangle d\lambda. \quad (3.11)$$

⁷ Le calcul des tenseurs de conductivité thermique et de diffusion peut naturellement s'effectuer dans un cadre classique si l'on s'intéresse seulement au cas d'un liquide. Toutefois, l'écriture quantique des formules de Green-Kubo correspondantes ouvre la possibilité de les appliquer à d'autres cas, par exemple aux tenseurs de conductivité thermique et de diffusion d'un gaz d'électrons.

⁸ Les calculs sont similaires à ceux effectués au chapitre 21 pour établir la formule de Kubo-Nakano pour $\sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega)$.

La formule (3.11) pour la conductivité thermique, qui permet d'exprimer celle-ci à l'aide d'une fonction de corrélation à l'équilibre des transformées de Fourier spatiales des densités de courant de chaleur, est du même type que la formule de Green-Kubo pour la conductivité électrique⁹. Notons que la formule (3.11) a été établie dans le régime hydrodynamique $\omega\tau \ll 1$, $|\mathbf{q}l \ll 1$.

4. Tenseur de diffusion

Considérons un fluide au sein duquel un gradient de concentration est appliqué selon la direction β et cherchons la valeur moyenne de la composante $J_{N\alpha}$ sur l'axe α du courant de particules. À température donnée, le potentiel chimique est fixé par la densité de particules. Le gradient de concentration produit donc un gradient de potentiel chimique :

$$\delta\mu(\mathbf{r}, t) = \left. \frac{\partial\mu}{\partial n} \right|_T \delta n(\mathbf{r}, t). \quad (4.1)$$

Le "hamiltonien" équivalent $H_1(t)$ s'écrit pour ce problème :

$$H_1(t) = \int \delta\mu(\mathbf{r}, t)n(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}. \quad (4.2)$$

4.1. Vérification de la pertinence du "hamiltonien" équivalent

Vérifions tout d'abord la propriété (2.15). En revenant à la définition de \dot{H}_1 et en utilisant les équations de conservation (2.22), on obtient

$$\dot{H}_1 = -\frac{1}{m} \left. \frac{\partial\mu}{\partial n} \right|_T \int \delta n(\mathbf{r}, t) \nabla \cdot \mathbf{g} d\mathbf{r},$$

soit, à l'aide du courant de particules $\mathbf{J}_N = (1/m)\mathbf{g}$,

$$\dot{H}_1 = -\left. \frac{\partial\mu}{\partial n} \right|_T \int \delta n(\mathbf{r}, t) \nabla \cdot \mathbf{J}_N d\mathbf{r}. \quad (4.3)$$

L'intégrale sur \mathbf{r} se met sous la forme suivante :

$$\int \delta n(\mathbf{r}, t) [\nabla \cdot \mathbf{J}_N] d\mathbf{r} = \int \nabla \cdot [\delta n(\mathbf{r}, t) \mathbf{J}_N(\mathbf{r})] d\mathbf{r} - \int \mathbf{J}_N(\mathbf{r}) \cdot \nabla \delta n(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}. \quad (4.4)$$

Le premier terme du membre de droite de l'équation ci-dessus peut être transformé en intégrale de surface du flux $\delta n(\mathbf{r}, t) \mathbf{J}_N$ et annulé par un choix convenable des conditions aux limites. Il vient alors

$$\dot{H}_1 = \left. \frac{\partial\mu}{\partial n} \right|_T \int \mathbf{J}_N \cdot \nabla \delta n(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}, \quad (4.5)$$

⁹ Voir le chapitre 21.

soit

$$\dot{H}_1 = \int \mathbf{J}_N \cdot \nabla_n \delta\mu(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}. \quad (4.6)$$

L'expression de la source d'entropie en présence d'un gradient de concentration se déduit de la formule (2.10) en y faisant $\nabla T = 0$. On vérifie effectivement la relation (2.15) entre \dot{H}_1 et σ_S .

4.2. Formule de Green-Kubo

Ayant ainsi identifié $H_1(t)$, on peut appliquer la théorie de la réponse linéaire avec $\dot{A} = J_{N\beta}(\mathbf{r})$ et $B = J_{N\alpha}$. La fonction scalaire $a(\mathbf{r}, t)$ (force appliquée) est ici $a(\mathbf{r}, t) = -\partial\mu/\partial n|_T \nabla_\beta \delta n(\mathbf{r}, t)$. Pour calculer la valeur moyenne $\langle J_{N\alpha}(\mathbf{r}, t) \rangle$, on écrit :

$$\langle J_{N\alpha}(\mathbf{r}, t) \rangle = -\frac{\partial\mu}{\partial n}\Big|_T \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^t \tilde{\chi}_{BA}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \nabla_\beta \delta n(\mathbf{r}', t') dt'. \quad (4.7)$$

En écrivant la fonction de réponse $\tilde{\chi}_{BA}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t')$ à l'aide de la fonction de corrélation canonique de Kubo, il vient :

$$\langle J_{N\alpha}(\mathbf{r}, t) \rangle = -\frac{\partial\mu}{\partial n}\Big|_T \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^t dt' \int_0^\beta \langle J_{N\beta}(\mathbf{r}', -i\hbar\lambda) J_{N\alpha}(\mathbf{r}, t - t') \rangle \nabla_\beta \delta n(\mathbf{r}', t') d\lambda. \quad (4.8)$$

On définit les transformées de Fourier spatiales et temporelles $[\nabla_\beta \delta n](\mathbf{q}, \omega)$ et $\langle J_{N\alpha}(\mathbf{q}, \omega) \rangle$ de $[\nabla_\beta \delta n](\mathbf{r}, t)$ et $\langle J_{N\alpha}(\mathbf{r}, t) \rangle$ par

$$\langle J_{N\alpha}(\mathbf{q}, \omega) \rangle = \int d\mathbf{r} \int \langle J_{N\alpha}(\mathbf{r}, t) \rangle e^{-i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} dt \quad (4.9)$$

et

$$[\nabla_\beta \delta n](\mathbf{q}, \omega) = \int d\mathbf{r} \int [\nabla_\beta \delta n](\mathbf{r}, t) e^{-i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} dt. \quad (4.10)$$

On obtient, par transformation de Fourier de l'équation (4.8),

$$\langle \mathbf{J}_{N\alpha}(\mathbf{q}, \omega) \rangle = -D_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega) [\nabla_\beta \delta n](\mathbf{q}, \omega). \quad (4.11)$$

Les composantes $D_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega)$ du tenseur de diffusion $\underline{D}(\mathbf{q}, \omega)$ sont données par l'expression

$$D_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{V} \frac{\partial\mu}{\partial n}\Big|_T \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_0^\infty dt e^{(i\omega - \epsilon)t} \int_0^\beta \langle J_{N\beta}(-\mathbf{q}, -i\hbar\lambda) J_{N\alpha}(\mathbf{q}, t) \rangle d\lambda.$$

(4.12)

La formule (4.12) est la formule de Green-Kubo pour la diffusion : elle permet de calculer le tenseur de diffusion à partir de la fonction de corrélation à l'équilibre des transformées de Fourier spatiales des densités de courant de particules. Elle a été établie dans le régime hydrodynamique $\omega\tau \ll 1$, $|\mathbf{q}l \ll 1$.

4.3. Relation d'Einstein

La formule (4.12) permet notamment d'obtenir le tenseur de diffusion des électrons dans un semiconducteur ou dans un métal. Dans un milieu isotrope, ce tenseur est proportionnel à la matrice unité $\delta_{\alpha\beta}$: $D_{\alpha\beta} = D\delta_{\alpha\beta}$, où D est le coefficient de diffusion.

Dans la limite $\{\mathbf{q} \rightarrow 0, \omega \rightarrow 0\}$, on peut comparer le coefficient de diffusion et la conductivité correspondante. En posant¹⁰ $\sigma = \lim_{\omega \rightarrow 0} \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \sigma(\mathbf{q}, \omega)$ et $D = \lim_{\omega \rightarrow 0} \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} D(\mathbf{q}, \omega)$, on vérifie facilement à partir des formules de Green-Kubo la relation, déjà obtenue dans le cadre de la thermodynamique linéaire des processus irréversibles¹¹,

$$\frac{D}{\sigma} = \frac{1}{q^2} \left. \frac{\partial \mu}{\partial n} \right|_T. \quad (4.13)$$

Introduisant la mobilité de dérive μ_D des porteurs de charge, on écrit $\sigma = nq\mu_D$, où n est la densité des porteurs. La relation (4.13) prend alors la forme d'une relation entre coefficient de diffusion et mobilité,

$$\boxed{\frac{D}{\mu_D} = \frac{n}{q} \left. \frac{\partial \mu}{\partial n} \right|_T}, \quad (4.14)$$

qui représente, pour ce problème, l'expression du théorème de fluctuation-dissipation. Dans le cas d'un gaz non dégénéré de porteurs de charges sans interactions, elle prend la forme de la relation d'Einstein¹²

$$\boxed{\frac{D}{\mu_D} = \frac{kT}{q}}, \quad (4.15)$$

qui joue un rôle central dans le mouvement brownien¹³.

¹⁰ Il est crucial d'effectuer les passages à la limite dans cet ordre (\mathbf{q} tendant vers zéro d'abord, ω tendant vers zéro ensuite).

¹¹ Voir le chapitre 4.

¹² Voir le chapitre 4.

¹³ Voir le chapitre 25.

Bibliographie

- M.S. GREEN, *Markoff random processes and the statistical mechanics of time-dependent phenomena*, J. Chem. Phys. **20**, 1281 (1952).
- M.S. GREEN, *Markoff random processes and the statistical mechanics of time-dependent phenomena. II. Irreversible processes in fluids*, J. Chem. Phys. **22**, 398 (1954).
- J.P. HANSEN and I.R. McDONALD, *Theory of simple liquids*, Seconde édition, Academic Press, Londres, 1986.
- L.P. KADANOFF and P.C. MARTIN, *Hydrodynamic equations and correlation functions*, Ann. Phys. **24**, 419 (1963).
- R. KUBO, *Statistical-mechanical theory of irreversible processes II. Response to thermal disturbance*, J. Phys. Soc. Japan **12**, 1203 (1957).
- R. KUBO, M. TODA and N. HASHITSUME, *Statistical physics II : nonequilibrium statistical mechanics*, Second edition, Springer-Verlag, Berlin, 1991.
- J.M. LUTTINGER, *Theory of thermal transport coefficients*, Phys. Rev. **135**, A1505 (1964).
- R. ZWANZIG, *Time-correlation functions and transport coefficients in statistical mechanics*, Ann. Rev. Phys. Chem. **16**, 67 (1965).

23. Diffusion des neutrons

1. Introduction

La théorie de la réponse linéaire fait apparaître le rôle central joué par les fonctions de corrélation à l'équilibre dans le calcul des coefficients de transport en régime linéaire (formules de Green-Kubo). Nous nous proposons d'indiquer comment on peut accéder expérimentalement à certaines de ces fonctions de corrélation, en nous intéressant tout d'abord à la mesure par diffusion des neutrons de la fonction d'autocorrélation à l'équilibre de la densité des particules dans un solide ou dans un liquide.

Les neutrons constituent une sonde très fine d'étude de la matière condensée, solide ou liquide. Dans l'interprétation théorique des expériences de diffusion des neutrons, ce sont les propriétés physiques et chimiques de la cible qui interviennent, sans modification de celles-ci par les neutrons.

2. Section efficace de diffusion des neutrons

L'énergie $\hbar\omega$ et la quantité de mouvement $\hbar\mathbf{q}$ d'un neutron sont reliées par

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2 q^2}{2m}, \quad (2.1)$$

où m est la masse du neutron. À température ambiante, lorsque $\hbar\omega$ est comparable à l'énergie thermique kT , la longueur d'onde λ associée au neutron est approximativement égale à 2Å : elle est donc de l'ordre de la distance entre atomes proches voisins.

Dans un événement typique de diffusion, un neutron de quantité de mouvement $\hbar\mathbf{q}_1$ et d'énergie $\hbar\omega_1$ est diffusé dans un angle solide $d\Omega$. Si la quantité de mouvement et l'énergie du neutron après l'événement sont $\hbar\mathbf{q}_2$ et $\hbar\omega_2$, la quantité de mouvement $\hbar\mathbf{q}$ et l'énergie $\hbar\omega$ perdues par le neutron s'écrivent

$$\begin{aligned} \hbar\mathbf{q} &= \hbar\mathbf{q}_1 - \hbar\mathbf{q}_2, \\ \hbar\omega &= \hbar\omega_1 - \hbar\omega_2 = E_2 - E_1, \end{aligned} \quad (2.2)$$

où E_1 et E_2 sont les énergies initiale et finale de la cible. La probabilité par unité de temps de la transition $|1, \mathbf{q}_1\rangle \rightarrow |2, \mathbf{q}_2\rangle$, où $|1\rangle$ et $|2\rangle$ sont les états initial et final

de l'échantillon, est donnée par la règle d'or de Fermi. On a

$$W_{12} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle 2, \mathbf{q}_2 | V_i | 1, \mathbf{q}_1 \rangle|^2 \delta(\hbar\omega - \hbar\omega_{12}), \quad (2.3)$$

où $\omega_{12} = \omega_1 - \omega_2$. Dans l'équation (2.3), V_i représente la perturbation, c'est-à-dire l'interaction entre le neutron et l'échantillon. La section efficace différentielle partielle, pour la diffusion dans l'angle solide $d\Omega$ et dans un domaine d'énergie défini par $\hbar d\omega$, est calculée en moyennant sur tous les états initiaux $|1\rangle$ avec leurs poids statistiques $p_1 \sim \exp(-\beta E_1)$, en sommant sur tous les états finals $|2\rangle$ compatibles avec la conservation de l'énergie, en multipliant par la densité d'états finals du neutron, c'est-à-dire par

$$\frac{d\mathbf{q}_2}{(2\pi)^3} = \frac{q_2^2 dq_2 d\Omega}{(2\pi)^3} = \frac{m}{\hbar^2} \hbar q_2 d\omega \frac{d\Omega}{(2\pi)^3}, \quad (2.4)$$

et en divisant par le flux $\hbar q_1/m$ de neutrons incidents. On obtient ainsi

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{q_2}{q_1} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \sum_{\{|1\rangle\}} \sum_{\{|2\rangle\}} p_1 |\langle 2, \mathbf{q}_2 | V_i | 1, \mathbf{q}_1 \rangle|^2 \delta(\omega - \omega_{12}). \quad (2.5)$$

La section efficace différentielle est obtenue en intégrant sur $d\omega$:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \int \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} d\omega. \quad (2.6)$$

La structure et la dynamique de l'échantillon interviennent dans le calcul de la section efficace via le couplage entre le neutron et les noyaux atomiques. Nous ne considérons ici que le couplage dû aux forces nucléaires¹. Ces forces étant à très courte portée, le potentiel d'interaction correspondant peut être écrit de manière approchée comme une somme de potentiels en fonction delta :

$$V_i(\mathbf{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \sum_{l=1}^N b_l \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_l). \quad (2.7)$$

Dans l'équation (2.7), N désigne le nombre total de noyaux et la quantité b_l est la *longueur de diffusion*² du noyau l . Le neutron incident est représenté par une onde plane de vecteur d'onde \mathbf{q}_1 ; dans l'approximation de Born, le neutron diffusé

¹ Nous ne traitons pas ici de l'interaction *magnétique* entre les neutrons et des atomes magnétiques.

² Pour la plupart des noyaux, b_l est positif. Ce paramètre peut cependant parfois être négatif. Il dépend de la variété isotopique et de l'état de spin du noyau.

est également représenté par une onde plane, de vecteur d'onde \mathbf{q}_2 . L'élément de matrice intervenant dans la probabilité de transition (2.3) est

$$\langle 2, \mathbf{q}_2 | V_i | 1, \mathbf{q}_1 \rangle = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \langle 2 | \sum_{l=1}^N b_l \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_l) | 1 \rangle, \quad (2.8)$$

où $\hbar\mathbf{q}$ est le transfert de quantité de mouvement défini dans la formule (2.2).

2.1. Cas où tous les noyaux ont la même longueur de diffusion

C'est le cas lorsque les noyaux appartiennent à la même variété isotopique et se trouvent dans le même état de spin. La densité des noyaux au point \mathbf{r} à l'instant t est

$$n(\mathbf{r}, t) = \sum_{l=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_l(t)), \quad (2.9)$$

et sa transformée de Fourier spatiale est

$$n(\mathbf{q}, t) = \int e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} n(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = \sum_{l=1}^N \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_l(t)). \quad (2.10)$$

L'expression (2.5) de $d^2\sigma/d\Omega d\omega$ s'écrit, en désignant par b la valeur commune de la longueur de diffusion des noyaux,

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = b^2 \frac{q_2}{q_1} \sum_{\{|1\rangle\}} \sum_{\{|2\rangle\}} p_1 |\langle 2 | n(-\mathbf{q}, 0) | 1 \rangle|^2 \delta(\omega - \omega_{12}). \quad (2.11)$$

En utilisant la représentation intégrale de la fonction delta, $\delta(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} dt$, on obtient :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{b^2}{2\pi} \frac{q_2}{q_1} \sum_{\{|1\rangle\}} \sum_{\{|2\rangle\}} p_1 \int_{-\infty}^{\infty} |\langle 2 | n(-\mathbf{q}, 0) | 1 \rangle|^2 e^{i\omega t} e^{-i\omega_{12}t} dt. \quad (2.12)$$

On vérifie facilement que

$$e^{-i\omega_{12}t} |\langle 2 | n(-\mathbf{q}, 0) | 1 \rangle|^2 = \langle 1 | n(\mathbf{q}, t) | 2 \rangle \langle 2 | n(-\mathbf{q}, 0) | 1 \rangle. \quad (2.13)$$

En effectuant la sommation sur les états initiaux et sur les états finals de la cible, on obtient :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = b^2 \frac{q_2}{q_1} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle n(\mathbf{q}, t) n(-\mathbf{q}, 0) \rangle e^{i\omega t} dt. \quad (2.14)$$

On écrit

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = b^2 \frac{q_2}{q_1} N S(\mathbf{q}, \omega), \quad (2.15)$$

où $S(\mathbf{q}, \omega)$ est le *facteur de structure dynamique*, défini ici par³

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi N} \int_{-\infty}^{\infty} \langle n(\mathbf{q}, t) n(-\mathbf{q}, 0) \rangle e^{i\omega t} dt. \quad (2.16)$$

On a

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \int dt e^{i\omega t} G(\mathbf{r}, t), \quad (2.17)$$

où $G(\mathbf{r}, t)$ est la *fonction de distribution de van Hove*, définie par

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \int \langle n(\mathbf{r}' + \mathbf{r}, t) n(\mathbf{r}', 0) \rangle d\mathbf{r}', \quad (2.18)$$

soit

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{l=1}^N \sum_{l'=1}^N \int \delta(\mathbf{r}' + \mathbf{r} - \mathbf{r}_l(t)) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_{l'}(0)) d\mathbf{r}' \right\rangle. \quad (2.19)$$

2.2. Cas où les longueurs de diffusion ne sont pas toutes identiques

Si les longueurs de diffusion b_l ne sont pas toutes identiques, on doit en tenir compte en calculant la quantité

$$e^{-i\omega_{12}t} |\langle 2 | \sum_{l=1}^N b_l e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_l} | 1 \rangle|^2 = \langle 1 | \sum_{l=1}^N b_l e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_l(t)} | 2 \rangle \langle 2 | \sum_{l'=1}^N b_{l'} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_{l'}} | 1 \rangle, \quad (2.20)$$

qui intervient dans l'expression de la section efficace différentielle partielle $d^2\sigma/d\Omega d\omega$. Il convient ici d'effectuer une moyenne statistique des longueurs de diffusion sur les variétés isotopiques présentes dans l'échantillon ainsi que sur les états de spin des noyaux. Cette moyenne statistique étant représentée par la notation $\overline{\quad}$, on a

$$\overline{b_l^2} = \overline{b^2}, \quad \overline{b_l b_{l'}} = \overline{b_l} \overline{b_{l'}} = \overline{b}^2 \quad (l \neq l'), \quad (2.21)$$

où \overline{b} et $\overline{b^2}$ sont respectivement les moyennes de la longueur de diffusion et de son carré. Après moyenne statistique sur les b_l , la quantité (2.20) peut être mise sous la forme de la somme

$$\overline{b}^2 \langle 1 | \sum_{l=1}^N e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_l(t)} | 2 \rangle \langle 2 | \sum_{l'=1}^N e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_{l'}} | 1 \rangle + (\overline{b^2} - \overline{b}^2) \langle 1 | \sum_{l=1}^N e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_l(t)} | 2 \rangle \langle 2 | e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_l} | 1 \rangle. \quad (2.22)$$

La section efficace différentielle partielle apparaît ainsi comme la somme de deux contributions, dites *cohérente* et *incohérente*,

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{\text{coh.}} + \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{\text{inc.}}, \quad (2.23)$$

³ Noter que cette définition diffère par un facteur $1/(2\pi N)$ de celle donnée au chapitre 16.

où, par définition,

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}\right)_{\text{coh.}} &= \bar{b}^2 \frac{q_2}{q_1} NS(\mathbf{q}, \omega), \\ \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}\right)_{\text{inc.}} &= (\bar{b}^2 - \bar{b}^2) \frac{q_2}{q_1} NS_s(\mathbf{q}, \omega). \end{aligned} \quad (2.24)$$

Dans les équations (2.24), $S(\mathbf{q}, \omega)$ est le facteur de structure dynamique défini par la formule (2.16) et $S_s(\mathbf{q}, \omega)$ est le *facteur de structure dynamique incohérent*, de la forme

$$S_s(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \int dt e^{i\omega t} G_s(\mathbf{r}, t), \quad (2.25)$$

où $G_s(\mathbf{r}, t)$ est la fonction de distribution définie par

$$G_s(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \int \delta(\mathbf{r}' + \mathbf{r} - \mathbf{r}_l(t)) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_l(0)) d\mathbf{r}' \right\rangle. \quad (2.26)$$

Tandis que dans le facteur de structure dynamique $S(\mathbf{q}, \omega)$ – et dans la fonction de distribution de van Hove $G(\mathbf{r}, t)$, toutes les paires de particules sont concernées, dans le facteur de structure dynamique incohérent $S_s(\mathbf{q}, \omega)$ – et dans la fonction de distribution $G_s(\mathbf{r}, t)$, on ne prend en compte que les corrélations relatives à une particule unique, dont on suit l'évolution au cours du temps⁴.

3. Facteur de structure statique et facteur de structure dynamique : discussion

La section efficace différentielle partielle pour la diffusion des neutrons est proportionnelle au facteur de structure dynamique $S(\mathbf{q}, \omega)$, lui-même relié à la fonction de distribution de van Hove $G(\mathbf{r}, t)$ par l'équation (2.17). La fonction $G(\mathbf{r}, t)$ est définie par la formule (2.19), dans laquelle l'intégration sur \mathbf{r}' ne s'effectue trivialement que si les opérateurs position $\mathbf{r}_l(t)$ et $\mathbf{r}_{l'}(0)$ commutent.

3.1. Facteur de structure statique et fonction de distribution radiale

En mécanique quantique, à un instant t quelconque, les opérateurs $\mathbf{r}_l(t)$ et $\mathbf{r}_{l'}(0)$ ne commutent pas. En revanche, à l'instant $t = 0$, les opérateurs \mathbf{r}_l et $\mathbf{r}_{l'}$ commutent pour tout l et tout l' . Ceci permet d'effectuer l'intégration sur \mathbf{r}' dans la formule (2.19). En séparant la contribution des termes pour lesquels $l = l'$ de celle pour lesquels $l \neq l'$, on obtient pour $G(\mathbf{r}, 0)$ l'expression

$$G(\mathbf{r}, 0) = \delta(\mathbf{r}) + \frac{1}{N} \left\langle \sum_{l=1}^N \sum_{\substack{l'=1 \\ l' \neq l}}^N \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_{l'}(0) - \mathbf{r}_l(0)) \right\rangle, \quad (3.1)$$

⁴ C'est la raison pour laquelle la fonction de distribution correspondante est notée $G_s(\mathbf{r}, t)$: cette désignation vient de l'anglais où $G_s(\mathbf{r}, t)$ est dite *fonction de distribution "self"*.

que l'on écrit

$$G(\mathbf{r}, 0) = \delta(\mathbf{r}) + n g(\mathbf{r}), \quad (3.2)$$

où $n = \langle n(\mathbf{r}, 0) \rangle$ est la moyenne de la densité.

Dans l'équation (3.2), la quantité $g(\mathbf{r})$ est la fonction de distribution à deux particules, qui caractérise les propriétés statiques du système. Si celui-ci est homogène et isotrope, $g(\mathbf{r})$ est appelée *fonction de distribution radiale* et notée simplement $g(r)$. La quantité $4\pi r^2 n g(r) dr$ représente alors la probabilité de trouver une particule à une distance comprise entre r et $r + dr$ d'une autre particule située à l'origine des coordonnées. Dans le cas où les atomes n'interagissent que par des potentiels de paire, les propriétés thermodynamiques du système peuvent se déduire de la fonction de distribution radiale, qui joue ainsi un rôle central en physique des fluides monoatomiques. La courbe donnant ses variations en fonction de r présente une succession de pics et de creux. Dans un liquide monoatomique, $g(r)$ présente typiquement l'allure ci-dessous (Fig. 1). Dans un solide cristallin, $g(r)$ est constituée par une succession de pics fins, caractérisant les diverses couches de voisins d'un atome donné.

Fig. 1. Fonction de distribution radiale de l'argon liquide près du point triple

Pour les processus élastiques, dans lesquels l'échange d'énergie avec la cible est négligeable, le module du vecteur d'onde ne change pas au cours du processus de diffusion, et l'on a $q_2 = q_1$. La formule (2.15) donnant la section efficace

différentielle partielle s'écrit alors simplement

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = b^2 N S(\mathbf{q}, \omega). \quad (3.3)$$

Par intégration sur $d\omega$, on obtient la section efficace différentielle :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = b^2 N \int S(\mathbf{q}, \omega) d\omega. \quad (3.4)$$

On pose

$$S(\mathbf{q}) = \int S(\mathbf{q}, \omega) d\omega. \quad (3.5)$$

La quantité $S(\mathbf{q})$ définie ci-dessus est le *facteur de structure statique*. Dans le cas d'un système homogène, $S(\mathbf{q})$ est relié directement à la transformée de Fourier de $g(\mathbf{r})$. On a en effet

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \langle n(\mathbf{q}) n(-\mathbf{q}) \rangle, \quad (3.6)$$

soit

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{l=1}^N \sum_{l'=1}^N e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_l} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_{l'}} \right\rangle = 1 + \frac{1}{N} \left\langle \sum_{l=1}^N \sum_{\substack{l'=1 \\ l' \neq l}}^N e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_{l'})} \right\rangle. \quad (3.7)$$

On a donc les relations

$$S(\mathbf{q}) = 1 + n \int e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} g(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.8)$$

et

$$ng(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} (S(\mathbf{q}) - 1) d\mathbf{q}. \quad (3.9)$$

3.2. Facteur de structure dynamique et fonction de distribution de van Hove

Nous nous plaçons ici dans le cas classique. L'intégration sur \mathbf{r}' dans la formule (2.19) donnant la fonction de distribution de van Hove peut être effectuée à tout instant t . Il vient ainsi

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{\langle n(\mathbf{r}, t) n(\mathbf{0}, 0) \rangle}{n} = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{l=1}^N \sum_{l'=1}^N \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_{l'}(0) - \mathbf{r}_l(t)) \right\rangle, \quad (3.10)$$

où $n = \langle n(\mathbf{r}, t) \rangle$. La fonction $G(\mathbf{r}, t)$ se sépare de nouveau de manière naturelle en deux termes, désignés par⁵ $G_s(\mathbf{r}, t)$ et $G_d(\mathbf{r}, t)$,

$$G(\mathbf{r}, t) = G_s(\mathbf{r}, t) + G_d(\mathbf{r}, t) \quad (3.11)$$

⁵ Ces indices viennent de l'anglais : comme indiqué ci-dessus, $G_s(\mathbf{r}, t)$ est la fonction "self", tandis que $G_d(\mathbf{r}, t)$ est la fonction "distincte".

avec

$$\begin{aligned}
 G_s(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{N} \left\langle \sum_{l=1}^N \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_l(0) - \mathbf{r}_l(t)) \right\rangle, \\
 G_d(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{N} \left\langle \sum_{l=1}^N \sum_{\substack{l'=1 \\ l' \neq l}}^N \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_{l'}(0) - \mathbf{r}_l(t)) \right\rangle.
 \end{aligned}
 \tag{3.12}$$

L'interprétation physique de la fonction de van Hove est la suivante : la quantité $G(\mathbf{r}, t)d\mathbf{r}$ est proportionnelle à la probabilité de trouver une particule l dans une région $d\mathbf{r}$ autour du point \mathbf{r} à l'instant t , étant donné qu'il y avait une particule l' à l'origine à l'instant $t = 0$. La distinction entre parties "self" et "distincte" de la fonction de distribution correspond aux cas $l = l'$ et $l \neq l'$. Pour des systèmes homogènes et isotropes, $G_s(\mathbf{r}, t)$ et $G_d(\mathbf{r}, t)$ sont, toutes les deux, fonctions de r .

La normalisation de $G_s(\mathbf{r}, t)$ et de $G_d(\mathbf{r}, t)$ s'écrit de la façon suivante :

$$\begin{aligned}
 \int G_s(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} &= 1, \\
 \int G_d(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} &= N - 1.
 \end{aligned}
 \tag{3.13}$$

Ces résultats sont valables à tout instant t et représentent la conservation du nombre total de particules. En faisant varier la composition isotopique de l'échantillon, il est possible de mesurer séparément les sections efficaces cohérente et incohérente, et donc de séparer $G_s(\mathbf{r}, t)$ et $G_d(\mathbf{r}, t)$. Si la longueur de diffusion b est la même pour tous les noyaux, la diffusion est purement cohérente. Certains éléments, par exemple le rubidium, sont principalement des diffuseurs cohérents, tandis que la diffusion par les protons est essentiellement incohérente.

Le facteur de structure dynamique $S(\mathbf{q}, \omega)$ donne accès au spectre des phonons de l'échantillon.

Bibliographie

P.M. CHAIKIN and T.C. LUBENSKY, *Principles of condensed matter physics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.

J.P. HANSEN and I.R. McDONALD, *Theory of simple liquids*, Second edition, Academic Press, Londres, 1986.

S.W. LOVESEY, *Condensed matter physics : dynamic correlations*, Second edition, The Benjamin/Cummings Publishing Company, Reading, 1986.

S.W. LOVESEY, *Theory of neutron scattering from condensed matter*, Clarendon Press, Oxford, 1984.

24. Diffusion de la lumière par un fluide normal

1. Introduction

Quand un rayon de lumière monochromatique traverse un milieu dense, transparent, une partie de la lumière est diffusée, puisque la densité n'est pas uniforme. Or des fluctuations de densité "gelées" ne sont pas possibles dans un fluide. La lumière diffusée par les fluctuations de densité dans un fluide présente donc un spectre de fréquences caractéristique de leur dépendance en temps.

Nous considérons ici un fluide normal¹. Nous étudions le régime hydrodynamique, qui prévaut lorsque le système, après beaucoup de collisions, a atteint un état d'équilibre thermodynamique local.

2. Équations linéarisées de l'hydrodynamique

Si \mathbf{q} et ω sont respectivement un vecteur d'onde et une fréquence angulaire typiques des modifications du milieu, le régime hydrodynamique est celui des excitations de grande longueur d'onde et de basse fréquence angulaire, telles que

$$ql \ll 1, \quad \omega\tau \ll 1. \quad (2.1)$$

Dans l'équation (2.1), l représente le libre parcours moyen d'une molécule et τ le temps de collision. Dans un liquide dense, le domaine de validité du régime hydrodynamique est très large. En effet, le libre parcours moyen est de l'ordre de la portée des forces interatomiques, soit quelques Å, et le temps de collision, que l'on peut estimer par des arguments comparables, est lui aussi très petit, de l'ordre de 10^{-12} s, sauf aux températures très basses où les liquides gèlent. Dans un gaz, le domaine de validité des expressions hydrodynamiques se rétrécit, puisque l et τ sont beaucoup plus grands que dans un liquide.

Dans le régime hydrodynamique, le fluide est complètement décrit par les valeurs locales des grandeurs thermodynamiques. Dans les équations hydrodynamiques apparaissent deux sortes de paramètres, les dérivées thermodynamiques

¹ Par *normal*, nous entendons isotrope, formé de molécules à symétrie sphérique, non chargé et non superfluide.

et les coefficients de transport tels que la viscosité et la conductivité thermique. Pour exprimer ceux-ci, il faut utiliser une théorie plus microscopique que l'hydrodynamique, par exemple, lorsque les amplitudes des écarts à l'équilibre ne sont pas trop grandes, la théorie de la réponse linéaire.

En désignant respectivement par $n(\mathbf{r}, t)$, $\mathbf{g}(\mathbf{r}, t)$ et $e(\mathbf{r}, t)$ la densité de particules, la densité de quantité de mouvement et la densité d'énergie, les équations de l'hydrodynamique s'écrivent, de manière générale,

$$\begin{aligned}\frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \frac{1}{m} \nabla \cdot \mathbf{g}(\mathbf{r}, t) &= 0, \\ \frac{\partial \mathbf{g}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \underline{P}(\mathbf{r}, t) &= 0, \\ \frac{\partial e(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_E(\mathbf{r}, t) &= 0,\end{aligned}\tag{2.2}$$

où $\underline{P}(\mathbf{r}, t)$ désigne le tenseur des pressions et $\mathbf{J}_E(\mathbf{r}, t)$ le flux d'énergie. Ces équations sont les équations de conservation associées à la densité de particules, à la densité de quantité de mouvement et à la densité d'énergie.

Ces équations sont microscopiquement exactes, mais ne forment cependant pas une théorie complète. Il est nécessaire de leur adjoindre des *équations constitutives* macroscopiques. Sous leur forme linéarisée, valable pour des fluctuations de faible amplitude, la densité de quantité de mouvement, le tenseur des pressions et le flux d'énergie s'écrivent respectivement :

$$\mathbf{g}(\mathbf{r}, t) = mn \mathbf{u}(\mathbf{r}, t),\tag{2.3}$$

$$P_{ij}(\mathbf{r}, t) = P(\mathbf{r}, t)\delta_{ij} - \eta \left[\frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \frac{\partial u_l}{\partial x_l} \right],\tag{2.4}$$

$$\mathbf{J}_E(\mathbf{r}, t) = (e + P)\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) - \kappa \nabla T(\mathbf{r}, t).\tag{2.5}$$

Dans les équations ci-dessus, η et κ désignent la viscosité et la conductivité thermique du fluide. Par ailleurs, n , e et P désignent les valeurs d'équilibre thermodynamique global de la densité de particules, de la densité d'énergie et de la pression².

² On peut bien sûr interpréter les équations (2.2)-(2.5), soit comme les équations d'évolution des quantités physiques concernées, soit comme les équations d'évolution des fluctuations de ces quantités par rapport à leurs valeurs d'équilibre global.

Le système d'équations est maintenant fermé³. Compte tenu des équations constitutives (2.3)–(2.5), les équations de l'hydrodynamique (2.2) prennent la forme

$$\begin{aligned}\frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \frac{1}{m} \nabla \cdot \mathbf{g}(\mathbf{r}, t) &= 0, \\ \frac{\partial \mathbf{g}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla P(\mathbf{r}, t) - \frac{\eta}{3mn} \nabla (\nabla \cdot \mathbf{g}(\mathbf{r}, t)) - \frac{\eta}{mn} \nabla^2 \mathbf{g}(\mathbf{r}, t) &= 0, \\ \frac{\partial e(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \frac{e + P}{mn} \nabla \cdot \mathbf{g}(\mathbf{r}, t) - \kappa \nabla^2 T(\mathbf{r}, t) &= 0.\end{aligned}\quad (2.6)$$

3. Fluctuations transverses

Pour simplifier la résolution du système d'équations (2.6), il est commode d'éliminer les conditions aux limites en considérant un milieu infini et en effectuant une transformation de Fourier spatiale. Le problème se réduit alors à un problème de conditions initiales.

On peut écrire $\mathbf{g}(\mathbf{r}, t)$ comme la somme d'une composante longitudinale et d'une composante transverse,

$$\mathbf{g}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{g}_L(\mathbf{r}, t) + \mathbf{g}_T(\mathbf{r}, t), \quad (3.1)$$

avec

$$\nabla \times \mathbf{g}_L = 0, \quad \nabla \cdot \mathbf{g}_T = 0. \quad (3.2)$$

Désignons par $\mathbf{g}(\mathbf{q}, t)$ la transformée de Fourier spatiale⁴ de $\mathbf{g}(\mathbf{r}, t)$:

$$\mathbf{g}(\mathbf{q}, t) = \int e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{g}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}. \quad (3.3)$$

Clairement, les transformées de Fourier $\mathbf{g}_L(\mathbf{q}, t)$ et $\mathbf{g}_T(\mathbf{q}, t)$ de $\mathbf{g}_L(\mathbf{r}, t)$ et $\mathbf{g}_T(\mathbf{r}, t)$ ne sont autres, respectivement, que les composantes parallèle et perpendiculaire à \mathbf{q} de $\mathbf{g}(\mathbf{q}, t)$.

3.1. Évolution de la composante transverse de la densité de quantité de mouvement

On vérifie facilement à partir du système (2.6) que la composante $\mathbf{g}_T(\mathbf{r}, t)$ est découplée des autres variables hydrodynamiques et qu'elle obéit à l'équation d'évolution

$$\boxed{\frac{\partial \mathbf{g}_T(\mathbf{r}, t)}{\partial t} - \frac{\eta}{mn} \nabla^2 \mathbf{g}_T(\mathbf{r}, t) = 0.} \quad (3.4)$$

³ Il faut naturellement tenir compte de ce que les diverses variables thermodynamiques ne sont pas indépendantes les unes des autres.

⁴ Pour simplifier, nous gardons la même notation pour la densité de quantité de mouvement $\mathbf{g}(\mathbf{r}, t)$ et pour sa transformée de Fourier $\mathbf{g}(\mathbf{q}, t)$.

Bien que la composante transverse de la densité de quantité de mouvement ne soit pas, en général⁵, la quantité qui nous intéresse au premier chef, son équation d'évolution, découplée de celles des autres variables hydrodynamiques, est plus simple à analyser. L'équation (3.4) est une équation de diffusion, avec un *coefficient de diffusion transverse* lié à la viscosité du fluide,

$$D_T = \frac{\eta}{mn}. \quad (3.5)$$

Après transformation de Fourier spatiale, elle devient :

$$\frac{\partial \mathbf{g}_T(\mathbf{q}, t)}{\partial t} + D_T q^2 \mathbf{g}_T(\mathbf{q}, t) = 0. \quad (3.6)$$

3.2. Variables lentes

L'équation (3.6) montre que les composantes de Fourier spatiales de grande longueur d'onde de la composante transverse de la densité de quantité de mouvement sont des variables lentes.

Un argument physique simple permet de le comprendre. Soit une fluctuation de $\mathbf{g}_T(\mathbf{r}, t)$ de longueur d'onde λ . Pour la faire relaxer, c'est-à-dire disparaître, les atomes ou les molécules du liquide doivent diffuser sur une distance d'ordre λ . Plus cette distance est grande, plus le temps de relaxation correspondant est long. Les particules doivent en effet diffuser sur une longueur $\lambda \sim 1/q$, ce qui, d'après l'équation (3.6), exige un temps

$$T_R(q) \sim \frac{1}{D_T q^2}, \quad (3.7)$$

qui tend donc vers l'infini avec λ .

Cette propriété est générale : dans tous les systèmes où existent des variables conservées, les densités de ces variables varient lentement aux grandes longueurs d'onde.

3.3. Résolution de l'équation de diffusion

Supposons qu'à l'instant $t = 0$ il existe dans le fluide une fluctuation $\mathbf{g}_T(\mathbf{q}, t = 0)$ et cherchons la fluctuation $\mathbf{g}_T(\mathbf{q}, t)$ à un instant $t > 0$. C'est un problème de conditions initiales, que l'on peut résoudre en introduisant la transformée de Fourier-Laplace $\mathbf{g}_T(\mathbf{q}, z)$ de $\mathbf{g}_T(\mathbf{q}, t)$, définie par⁶

$$\mathbf{g}_T(\mathbf{q}, z) = \int_0^\infty \mathbf{g}_T(\mathbf{q}, t) e^{izt} dt. \quad (3.8)$$

⁵ Toutefois, dans un fluide incompressible, les fluctuations de quantité de mouvement sont purement transverses.

⁶ De même, nous gardons la même notation pour $\mathbf{g}(\mathbf{q}, t)$ et pour sa transformée de Fourier-Laplace $\mathbf{g}(\mathbf{q}, z)$.

On déduit de l'équation (3.6) l'expression de $\mathbf{g}_T(\mathbf{q}, z)$:

$$\mathbf{g}_T(\mathbf{q}, z) = \frac{1}{-iz + D_T q^2} \mathbf{g}_T(\mathbf{q}, t = 0). \quad (3.9)$$

Le processus de diffusion se traduit mathématiquement par l'existence d'un pôle, dit *pôle de diffusion*, de $\mathbf{g}_T(\mathbf{q}, z)$. Ce pôle est situé sur l'axe imaginaire, dans le demi-plan complexe inférieur, et a pour affixe $z_0 = -iD_T q^2$.

On revient à $\mathbf{g}_T(\mathbf{q}, t)$ par transformation de Fourier-Laplace inverse. La formule d'inversion s'écrit

$$\mathbf{g}_T(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{2\pi} \int \mathbf{g}_T(\mathbf{q}, z) e^{-izt} dz, \quad (3.10)$$

où l'intégration doit s'effectuer sur une parallèle à l'axe réel, située au-dessus de tous les pôles. Ici cette droite est d'ordonnée strictement positive. Pour $t > 0$, on referme le contour d'intégration par un demi-cercle dans le demi-plan complexe inférieur (Fig. 1).

Fig. 1. Contour d'intégration pour le calcul de $\mathbf{g}_T(\mathbf{q}, t)$

Le théorème des résidus appliqué à l'intégrale

$$\mathbf{g}_T(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{2\pi} \int \frac{\mathbf{g}_T(\mathbf{q}, t = 0)}{-iz + D_T q^2} e^{-izt} dz \quad (3.11)$$

donne immédiatement⁷

$$\mathbf{g}_T(\mathbf{q}, t) = e^{-D_T q^2 t} \mathbf{g}_T(\mathbf{q}, t = 0), \quad t > 0. \quad (3.12)$$

⁷ On aurait pu bien sûr ici résoudre directement l'équation (3.6) – et obtenir le résultat (3.12) – sans passer par la transformation de Fourier-Laplace. Toutefois, l'usage de cette transformation devient indispensable dans les cas plus complexes avec des variables couplées, comme le cas des fluctuations longitudinales.

Si, initialement, la fluctuation est concentrée à l'origine, c'est-à-dire si

$$\mathbf{g}_T(\mathbf{r}, t = 0) = \mathbf{g}_T \delta(\mathbf{r}), \quad (3.13)$$

on a

$$\mathbf{g}_T(\mathbf{q}, t = 0) = \mathbf{g}_T, \quad (3.14)$$

et, à un instant $t > 0$,

$$\mathbf{g}_T(\mathbf{q}, t) = \mathbf{g}_T e^{-D_T q^2 t}. \quad (3.15)$$

On en déduit :

$$\mathbf{g}_T(\mathbf{r}, t) = \mathbf{g}_T (4\pi D_T t)^{-3/2} \exp\left(-\frac{r^2}{4D_T t}\right), \quad t > 0. \quad (3.16)$$

L'étalement est gaussien, ce qui est caractéristique d'un processus de diffusion.

Le temps de relaxation $T_R(q)$ de la variable hydrodynamique $\mathbf{g}_T(\mathbf{q}, t)$ est beaucoup plus long que le temps de collision τ . Dans un liquide, il y a un grand nombre de mécanismes possibles *via* lesquels un degré de liberté arbitraire peut relaxer après une excitation initiale. La plupart de ces degrés de liberté relaxent en un temps court, déterminé par les interactions microscopiques. En revanche, le degré de liberté décrit par $\mathbf{g}_T(\mathbf{r}, t)$ est tout à fait particulier, car la densité de quantité de mouvement est une densité conservée. Autrement dit, un excès local de cette quantité ne peut disparaître localement, ce qui pourrait avoir lieu rapidement, mais doit se répandre dans la totalité du système.

4. Fluctuations longitudinales

Les équations d'évolution de la densité de particules, de la composante longitudinale de la densité de quantité de mouvement et de la densité d'énergie sont couplées :

$$\frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \frac{1}{m} \nabla \cdot \mathbf{g}_L(\mathbf{r}, t) = 0, \quad (4.1)$$

$$\frac{\partial \mathbf{g}_L(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla P(\mathbf{r}, t) - \frac{\eta}{3mn} \nabla (\nabla \cdot \mathbf{g}_L(\mathbf{r}, t)) - \frac{\eta}{mn} \nabla^2 \mathbf{g}_L(\mathbf{r}, t) = 0, \quad (4.2)$$

$$\frac{\partial e(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \frac{e + P}{mn} \nabla \cdot \mathbf{g}_L(\mathbf{r}, t) - \kappa \nabla^2 T(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (4.3)$$

Nous choisissons ici comme variables thermodynamiquement indépendantes la densité de particules et la température. Il est possible, après avoir éliminé $\mathbf{g}_L(\mathbf{r}, t)$ entre les équations (4.1) et (4.2), de se ramener à deux équations couplées pour $n(\mathbf{r}, t)$ et $T(\mathbf{r}, t)$.

4.1. Les équations pour la densité de particules et la température

En prenant le gradient de l'équation (4.2), et en tenant compte de l'équation (4.1), on obtient :

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} - b\frac{\partial}{\partial t}\nabla^2\right)n(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{m}\nabla^2 P(\mathbf{r}, t) = 0, \quad (4.4)$$

où

$$b = \frac{4\eta}{3mn} \quad (4.5)$$

est la *viscosité cinématique longitudinale*. Cette quantité, homogène à un coefficient de diffusion, sera désignée par D_L (*coefficient de diffusion longitudinal*).

Il vient, après quelques transformations,

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} - \left(b\frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{m}\frac{\partial P}{\partial n}\Big|_T\right)\nabla^2\right)n(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{m}\frac{\partial P}{\partial T}\Big|_n \nabla^2 T(\mathbf{r}, t). \quad (4.6)$$

Comme précédemment, on considère un milieu infini et l'on prend la transformée de Fourier spatiale de l'équation (4.6). On se ramène alors à un problème de conditions initiales. Il vient⁸ :

$$\left(-z^2 - izbq^2 + \frac{c^2 q^2}{\gamma}\right)n(\mathbf{q}, z) + \frac{q^2}{m}\frac{\partial P}{\partial T}\Big|_n T(\mathbf{q}, z) = (-iz + bq^2)n(\mathbf{q}, t=0) + \dot{n}(\mathbf{q}, t=0). \quad (4.7)$$

Il est toujours possible de choisir $\dot{n}(\mathbf{q}, t=0) = 0$ (il suffit pour cela que $\mathbf{g}(\mathbf{q}, t=0)$ soit perpendiculaire à \mathbf{q}). L'équation (4.7) s'écrit alors simplement :

$$\left(-z^2 - izbq^2 + \frac{c^2 q^2}{\gamma}\right)n(\mathbf{q}, z) + \frac{q^2}{m}\frac{\partial P}{\partial T}\Big|_n T(\mathbf{q}, z) = (-iz + bq^2)n(\mathbf{q}, t=0).$$

(4.8)

Il faut maintenant prendre en compte l'équation (4.3). En éliminant $\mathbf{g}_L(\mathbf{r}, t)$ entre les équations (4.1) et (4.3), on obtient :

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(e(\mathbf{r}, t) - \frac{e+P}{n}n(\mathbf{r}, t)\right) - \kappa\nabla^2 T(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (4.9)$$

La quantité $e(\mathbf{r}, t) - ((e+P)/n)n(\mathbf{r}, t)$ – qui joue un rôle important dans le problème – peut être interprétée comme une densité d'énergie thermique⁹. En fonction des variables thermodynamiques indépendantes choisies, $n(\mathbf{r}, t)$ et $T(\mathbf{r}, t)$, cette quantité s'écrit :

$$e(\mathbf{r}, t) - \frac{e+P}{n}n(\mathbf{r}, t) = \frac{T}{V}\frac{\partial S}{\partial n}\Big|_T n(\mathbf{r}, t) + \frac{T}{V}\frac{\partial S}{\partial T}\Big|_n T(\mathbf{r}, t). \quad (4.10)$$

⁸ On désigne par $c^2 = (\gamma/m)\partial P/\partial n|_T$ le carré de la vitesse adiabatique du son, γ étant, comme à l'habitude, le rapport des chaleurs spécifiques.

⁹ En effet, à nombre de particules constant N , on a la relation thermodynamique

$$TdS = dE + PdV.$$

En reportant cette expression dans l'équation (4.9), on obtient :

$$\frac{T}{V} \frac{\partial S}{\partial n} \Big|_T \frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \frac{T}{V} \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_n \frac{\partial T(\mathbf{r}, t)}{\partial t} - \kappa \nabla^2 T(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (4.11)$$

Or, puisque

$$dS = N \frac{C_v}{T} dT + N \frac{l}{T} dV, \quad (4.12)$$

où C_v est la chaleur spécifique à volume constant par particule, et l un coefficient calorimétrique, on a

$$\frac{T}{V} \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_n = \frac{NC_v}{V} = nC_v. \quad (4.13)$$

L'équation (4.11) s'écrit donc

$$nC_v \frac{\partial T(\mathbf{r}, t)}{\partial t} - \kappa \nabla^2 T(\mathbf{r}, t) + \frac{T}{V} \frac{\partial S}{\partial n} \Big|_T \frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = 0, \quad (4.14)$$

soit encore

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - \frac{\kappa}{nC_v} \nabla^2 \right) T(\mathbf{r}, t) + \frac{T}{nC_v V} \frac{\partial S}{\partial n} \Big|_T \frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = 0. \quad (4.15)$$

Posant

$$a = \frac{\kappa}{nC_v}, \quad (4.16)$$

on obtient, après quelques transformations,

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - a \nabla^2 \right) T(\mathbf{r}, t) + \frac{T}{C_v} \frac{\partial s}{\partial n} \Big|_T \frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = 0, \quad (4.17)$$

où $s = S/N$ désigne l'entropie par particule.

Après transformation de Fourier spatiale et transformation de Fourier-Laplace par rapport au temps, il vient

$$(-iz + aq^2) T(\mathbf{q}, z) - iz \frac{T}{C_v} \frac{\partial s}{\partial n} \Big|_T n(\mathbf{q}, z) = \frac{T}{C_v} \frac{\partial s}{\partial n} \Big|_T n(\mathbf{q}, t=0) + T(\mathbf{q}, t=0). \quad (4.18)$$

Si $dN = 0$, on a de plus

$$-\frac{dV}{V} = \frac{dn}{n}.$$

Par suite

$$dE = d(eV) = Vde + edV = V(de - \frac{e}{n} dn).$$

Donc, à N constant,

$$\frac{T}{V} dS = de - \frac{e+P}{n} dn.$$

Ceci permet d'interpréter $e(\mathbf{r}, t) - ((e+P)/n)n(\mathbf{r}, t)$ comme une quantité dont les variations représentent T fois les variations de la densité d'entropie, autrement dit comme une densité d'énergie thermique.

Comme la densité et la température sont des variables thermodynamiquement indépendantes, il n'y a pas de corrélations instantanées entre elles. Il n'est donc pas nécessaire, pour calculer le spectre des fluctuations de densité, d'inclure de terme en $T(\mathbf{q}, t = 0)$ dans l'expression de $n(\mathbf{q}, z)$. Autrement dit, on peut supposer que $T(\mathbf{q}, t = 0) = 0$. L'équation (4.18) peut ainsi se réduire à la forme suivante :

$$\boxed{(-iz + aq^2)T(\mathbf{q}, z) - iz \frac{T}{C_v} \frac{\partial s}{\partial n} \Big|_T n(\mathbf{q}, z) = \frac{T}{C_v} \frac{\partial s}{\partial n} \Big|_T n(\mathbf{q}, t = 0).} \quad (4.19)$$

4.2. Résolution des équations couplées

Le système linéaire à résoudre est celui formé par les deux équations couplées (4.8) et (4.19). Il peut être écrit sous forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} -z^2 - izbq^2 + \frac{c^2q^2}{\gamma} & \frac{q^2}{m} \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_n \\ -iz \frac{T}{C_v} \frac{\partial s}{\partial n} \Big|_T & -iz + aq^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n(\mathbf{q}, z) \\ T(\mathbf{q}, z) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -iz + bq^2 \\ \frac{T}{C_v} \frac{\partial s}{\partial n} \Big|_T \end{pmatrix} n(\mathbf{q}, t = 0). \quad (4.20)$$

Le déterminant de la matrice à inverser est

$$\text{Dét} = (-iz + aq^2) \left(-z^2 - izbq^2 + \frac{c^2q^2}{\gamma} \right) + iz \frac{q^2}{m} \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_n \frac{T}{C_v} \frac{\partial s}{\partial n} \Big|_T. \quad (4.21)$$

De l'identité thermodynamique¹⁰

$$-\frac{T}{mC_v} \frac{\partial s}{\partial n} \Big|_T \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_n = \frac{\gamma - 1}{\gamma} c^2, \quad (4.22)$$

on déduit l'expression suivante du déterminant :

$$\text{Dét} = i \left((z + iaq^2) \left(z^2 + izbq^2 - \frac{c^2q^2}{\gamma} \right) - zc^2q^2 \frac{\gamma - 1}{\gamma} \right). \quad (4.23)$$

La solution du système (4.20) est, en ce qui concerne la densité de particules,

$$n(\mathbf{q}, z) = i n(\mathbf{q}, t = 0) \frac{(z + iaq^2)(z + ibq^2) - q^2c^2 \frac{\gamma - 1}{\gamma}}{(z + iaq^2) \left(z^2 + izbq^2 - \frac{c^2q^2}{\gamma} \right) - zc^2q^2 \frac{\gamma - 1}{\gamma}}. \quad (4.24)$$

¹⁰ Voir l'Appendice 24.

4.3. Calcul de $n(\mathbf{q}, t)$

Les processus associés à la régression d'une fluctuation de densité peuvent être identifiés en étudiant le caractère des pôles de $n(\mathbf{q}, z)$. Il s'agit donc de résoudre l'équation cubique

$$(z + iaq^2)(z^2 + izbq^2 - \frac{c^2q^2}{\gamma}) - zc^2q^2\frac{\gamma - 1}{\gamma} = 0, \quad (4.25)$$

ce que nous allons faire dans la limite des petits vecteurs d'onde.

• Tout d'abord, remarquons que, si la température était découplée de la densité, ce qui se traduirait formellement par $\gamma = 1$, l'équation à résoudre pour trouver les zéros du dénominateur serait simplement

$$(z + iaq^2)(z^2 + izbq^2 - c^2q^2) = 0. \quad (4.26)$$

A l'ordre q^2 , les zéros du dénominateur seraient, dans cette approximation de découplage,

$$\begin{aligned} z_0^{(0)} &= -iaq^2, \\ z_{1,2}^{(0)} &= \pm cq - \frac{i}{2}bq^2. \end{aligned} \quad (4.27)$$

Le pôle $z_0^{(0)}$ est dit *pôle de chaleur*, et les pôles $z_{1,2}^{(0)}$ sont dits *pôles de son*.

• Cherchons comment sont modifiés ces pôles en présence d'un faible couplage. Le pôle de chaleur z_0 peut être cherché sous la forme $z_0^{(0)} + \Delta z$. L'équation (4.25) donne alors

$$\Delta z \left((z_0^{(0)} + \Delta z)^2 + ibq^2(z_0^{(0)} + \Delta z) - \frac{c^2q^2}{\gamma} \right) = z_0^{(0)}c^2q^2\frac{\gamma - 1}{\gamma} + \Delta zc^2q^2\frac{\gamma - 1}{\gamma}, \quad (4.28)$$

soit, au premier ordre en Δz ,

$$\Delta z \left((z_0^{(0)})^2 + ibq^2z_0^{(0)} - c^2q^2 \right) = z_0^{(0)}c^2q^2\frac{\gamma - 1}{\gamma}. \quad (4.29)$$

Dans la limite des petits vecteurs d'onde, Δz est d'ordre q^2 , et il vient, à cet ordre,

$$\Delta z = -z_0^{(0)}\frac{\gamma - 1}{\gamma}. \quad (4.30)$$

Le pôle de chaleur déplacé est donc

$$z_0 = -iaq^2 + iaq^2\frac{\gamma - 1}{\gamma} = -\frac{ia}{\gamma}q^2 = -iD_{\text{th.}}q^2, \quad (4.31)$$

où

$$D_{\text{th.}} = \frac{a}{\gamma} = \frac{\kappa}{nC_p} \quad (4.32)$$

désigne le *coefficient de diffusion thermique* (C_p est la chaleur spécifique à pression constante par particule). Un calcul analogue peut être effectué pour les pôles de son $z_{1,2}$, qu'on cherche sous la forme $z_{1,2}^{(0)} + \Delta z$. Dans la limite des petits vecteurs d'onde, Δz est d'ordre q^2 , et il vient, à cet ordre,

$$\Delta z = -\frac{i}{2} a q^2 \frac{\gamma - 1}{\gamma}. \quad (4.33)$$

Les pôles de son déplacés sont donc

$$z_{1,2} = \pm cq - \frac{i}{2} b q^2 - \frac{i}{2} a q^2 \frac{\gamma - 1}{\gamma} = \pm cq - i\Gamma q^2, \quad (4.34)$$

où

$$\Gamma = \frac{b}{2} + \frac{a}{2} \frac{\gamma - 1}{\gamma} \quad (4.35)$$

est le *coefficient d'atténuation du son*. Notons que les trois pôles z_0 et $z_{1,2}$ sont tous situés dans le demi-plan complexe inférieur.

Revenons maintenant à l'expression (4.24) de $n(\mathbf{q}, z)$. À l'ordre où nous avons calculé les pôles, nous pouvons considérer que le dénominateur s'écrit comme le produit $(z + iD_{\text{th}}q^2)(z - cq + i\Gamma q^2)(z + cq + i\Gamma q^2)$. En décomposant $n(\mathbf{q}, z)$ en éléments simples et en exprimant les résidus à l'ordre le plus bas en q , il vient

$$\frac{n(\mathbf{q}, z)}{n(\mathbf{q}, t=0)} = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{i}{z + iD_{\text{th}}q^2} + \frac{i}{2\gamma} \left(\frac{1}{z - cq + i\Gamma q^2} + \frac{1}{z + cq + i\Gamma q^2} \right). \quad (4.36)$$

Par transformation de Fourier-Laplace inverse, on peut revenir à $n(\mathbf{q}, t)$. On obtient ainsi, pour $t > 0$,

$$\boxed{\frac{n(\mathbf{q}, t)}{n(\mathbf{q}, t=0)} = \frac{\gamma - 1}{\gamma} e^{-D_{\text{th}}q^2 t} + \frac{1}{\gamma} e^{-\Gamma q^2 t} \cos cqt, \quad t > 0.} \quad (4.37)$$

4.4. Régression des fluctuations de densité

Le pôle de chaleur de $n(\mathbf{q}, z)$ est un pôle imaginaire : il correspond à une fluctuation qui régresse sans se propager, son temps de vie étant déterminé par le coefficient de diffusion thermique D_{th} .

Les pôles de son de $n(\mathbf{q}, z)$ possèdent une partie réelle, égale à $\pm cq$, et une partie imaginaire, liée au coefficient d'atténuation du son : ils correspondent à une fluctuation qui se propage dans le fluide à la vitesse du son, et qui régresse par suite des effets de viscosité et de conduction thermique. L'amortissement thermique des ondes sonores est faible lorsque $\gamma \simeq 1$, comme le montre l'expression (4.35) du coefficient d'amortissement Γ .

4.5. Facteur de structure dynamique

Le facteur de structure dynamique $S(\mathbf{q}, \omega)$ est défini par

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \langle n(\mathbf{q}, t) n(-\mathbf{q}, 0) \rangle e^{i\omega t} dt. \quad (4.38)$$

- Pour $t > 0$, $n(\mathbf{q}, t)$ est donné par la formule (4.37), d'où l'on déduit :

$$\langle n(\mathbf{q}, t) n(-\mathbf{q}, 0) \rangle = \langle n(\mathbf{q}, 0) n(-\mathbf{q}, 0) \rangle \left(\frac{\gamma - 1}{\gamma} e^{-D_{\text{th}} \cdot q^2 t} + \frac{1}{\gamma} e^{-\Gamma q^2 t} \cos cqt \right), \quad t > 0. \quad (4.39)$$

- Pour $t < 0$, on peut écrire

$$\langle n(\mathbf{q}, t) n(-\mathbf{q}, 0) \rangle = \langle n(\mathbf{q}, 0) n(-\mathbf{q}, -t) \rangle, \quad (4.40)$$

où $n(-\mathbf{q}, -t)$ s'obtient à partir de l'expression (4.37) en y changeant \mathbf{q} en $-\mathbf{q}$ et t en $-t$:

$$\frac{n(-\mathbf{q}, -t)}{n(-\mathbf{q}, 0)} = \frac{\gamma - 1}{\gamma} e^{D_{\text{th}} \cdot q^2 t} + \frac{1}{\gamma} e^{\Gamma q^2 t} \cos cqt. \quad (4.41)$$

On a donc :

$$\langle n(\mathbf{q}, t) n(-\mathbf{q}, 0) \rangle = \langle n(\mathbf{q}, 0) n(-\mathbf{q}, 0) \rangle \left(\frac{\gamma - 1}{\gamma} e^{D_{\text{th}} \cdot q^2 t} + \frac{1}{\gamma} e^{\Gamma q^2 t} \cos cqt \right), \quad t < 0. \quad (4.42)$$

Le facteur de structure dynamique est donc donné par

$$S(\mathbf{q}, \omega) = S(\mathbf{q}) 2 \Re e \left\{ \int_0^{\infty} \left(\frac{\gamma - 1}{\gamma} e^{-D_{\text{th}} \cdot q^2 t} + \frac{1}{\gamma} e^{-\Gamma q^2 t} \cos cqt \right) e^{i\omega t} dt \right\}, \quad (4.43)$$

où $S(\mathbf{q})$ désigne le facteur de structure statique, défini par $S(\mathbf{q}) = \langle n(\mathbf{q}, 0) n(-\mathbf{q}, 0) \rangle$.
On a :

$$S(\mathbf{q}, \omega) = S(\mathbf{q}) \left(\frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{2D_{\text{th}} \cdot q^2}{\omega^2 + (D_{\text{th}} \cdot q^2)^2} + \frac{1}{\gamma} \left(\frac{\Gamma q^2}{(\omega + cq)^2 + (\Gamma q^2)^2} + \frac{\Gamma q^2}{(\omega - cq)^2 + (\Gamma q^2)^2} \right) \right). \quad (4.44)$$

Le spectre des fluctuations de densité d'un fluide normal consiste donc en trois composantes : la raie *Rayleigh*, centrée en $\omega = 0$, et les deux raies *Brillouin*, centrées en $\omega = \pm cq$. Les deux composantes déplacées correspondent à des modes qui se propagent, et sont analogues aux phonons acoustiques longitudinaux dans un solide, tandis que la raie centrale représente le mode thermique, qui régresse sans se propager.

L'intensité intégrée totale de la raie Rayleigh est

$$\mathcal{I}_R = \frac{\gamma - 1}{\gamma} 2\pi S(\mathbf{q}), \quad (4.45)$$

et celle de chacune des raies Brillouin est

$$\mathcal{I}_B = \frac{1}{2\gamma} 2\pi S(\mathbf{q}). \quad (4.46)$$

On a ainsi

$$\mathcal{I}_R + 2\mathcal{I}_B = 2\pi S(\mathbf{q}), \quad (4.47)$$

relation qui est un cas particulier de la règle de somme thermodynamique

$$\frac{1}{2\pi} \int S(\mathbf{q}, \omega) d\omega = S(\mathbf{q}). \quad (4.48)$$

Le rapport

$$\boxed{\frac{\mathcal{I}_R}{2\mathcal{I}_B} = \gamma - 1} \quad (4.49)$$

est appelé *rapport de Landau-Placzek* (L. Landau et G. Placzek, 1934). Ce rapport tend vers l'infini près de la transition liquide-gaz. L'intensité diffusée se trouve alors essentiellement dans la raie Rayleigh, dont la largeur tend vers zéro lorsqu'on s'approche du point critique. Loin de celui-ci, ce sont en revanche les raies Brillouin qui dominent. L'allure du spectre est représentée sur la Fig. 2.

Fig. 2. Facteur de structure dynamique dans un fluide normal dans la limite hydrodynamique en fonction de ω à \mathbf{q} fixé ; (a) loin du point critique, les raies Brillouin dominent, (b) près du point critique, la raie Rayleigh domine

Les variations de fréquence mises en jeu sont très petites par rapport aux fréquences optiques : il est donc nécessaire d'utiliser des sources monochromatiques, c'est-à-dire des lasers. À partir de la position des raies Brillouin, on peut mesurer la vitesse du son, et, à partir de leur largeur, le coefficient d'atténuation du son. À partir de la raie Rayleigh, on peut déterminer le coefficient de diffusion thermique. Enfin, du rapport de Landau-Placzek, on peut déduire le rapport des chaleurs spécifiques du fluide.

Appendice 24

Démonstration d'une identité thermodynamique

Il s'agit ici de démontrer l'identité thermodynamique (4.22) :

$$-\frac{T}{mC_v} \frac{\partial s}{\partial n} \Big|_T \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_n = \frac{\gamma - 1}{\gamma} c^2, \quad (\text{A.24.1})$$

qui s'écrit encore

$$C_p - C_v = -T \frac{\frac{\partial s}{\partial n} \Big|_T \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_n}{\frac{\partial P}{\partial n} \Big|_T} \quad (\text{A.24.2})$$

ou

$$C_p - C_v = -T \frac{\frac{\partial s}{\partial V} \Big|_T \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_V}{\frac{\partial P}{\partial V} \Big|_T}. \quad (\text{A.24.3})$$

L'énergie libre étant une fonction d'état, on a la relation de Maxwell

$$\frac{\partial S}{\partial V} \Big|_T = \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_V. \quad (\text{A.24.4})$$

Il s'agit donc de démontrer que

$$C_p - C_v = -\frac{T}{N} \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \Big|_V \right)^2}{\frac{\partial P}{\partial V} \Big|_T}. \quad (\text{A.24.5})$$

Sous cette forme, l'identité (4.22) est une identité thermodynamique classique.

Bibliographie

P.M. CHAIKIN and T.C. LUBENSKY, *Principles of condensed matter physics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.

P.-G. DE GENNES, *Scaling concepts in polymer physics*, Cornell University Press, Ithaca, 1979.

D. FORSTER, *Hydrodynamic fluctuations, broken symmetries, and correlation functions*, Addison-Wesley, Reading, 1990.

J.P. HANSEN and I.R. MCDONALD, *Theory of simple liquids*, Academic Press, Londres, 1986.

L.P. KADANOFF and P.C. MARTIN, *Hydrodynamic equations and correlation functions*, Ann. Phys. **24**, 419, 1963.

L. LANDAU and E. LIFCHITZ, *Physique statistique, première partie*, Troisième édition, Éditions Mir, Moscou, 1984.

R.D. MOUNTAIN, *Spectral distribution of scattered light in a simple fluid*, Rev. Mod. Phys. **38**, 205, 1966.

25. Mouvement brownien (1) : modèle de Langevin

1. Introduction

En 1827, le botaniste R. Brown a découvert au microscope le mouvement incessant et irrégulier de petites particules de pollen en suspension dans l'eau. Il a également remarqué que de petites particules minérales se comportent exactement de la même manière : cette observation est importante, car elle exclut d'attribuer ce phénomène à une quelconque "force vitale" spécifique aux objets biologiques. De manière générale, une particule en suspension dans un fluide est en mouvement brownien lorsque le rapport entre sa masse et la masse des molécules du fluide est grand devant l'unité. L'idée selon laquelle le mouvement de la particule brownienne est une conséquence du mouvement des molécules du fluide environnant s'est répandue au cours de la seconde moitié du XIX^e siècle. C'est A. Einstein, qui, en 1905, a donné la première explication théorique claire de ce phénomène, qui a été vérifiée directement expérimentalement¹, ce qui a permis d'établir les fondements de la théorie atomique de la matière.

Cependant, un peu avant A. Einstein – et dans un tout autre contexte –, L. Bachelier avait déjà obtenu la loi du mouvement brownien dans sa thèse intitulée "La théorie de la spéculation" (1900) ; le mouvement brownien est d'ailleurs couramment utilisé aujourd'hui dans les modèles de mathématiques financières. Le mouvement brownien a joué un rôle important en mathématiques : historiquement, c'est en effet pour représenter la position d'une particule brownienne qu'un processus stochastique a été construit pour la première fois (N. Wiener, 1923).

Les phénomènes de fluctuations mis en évidence dans le mouvement brownien sont en fait universellement répandus. Les concepts et les méthodes mis en œuvre pour étudier le mouvement brownien ne sont pas limités au mouvement d'une particule immergée dans un fluide de molécules plus légères, mais sont généraux et applicables à une large classe de phénomènes physiques.

¹ On peut citer en particulier la mesure du nombre d'Avogadro par J. Perrin en 1908.

2. Modèle de Langevin

Le mouvement brownien est donc le mouvement compliqué, de type erratique, effectué par une particule “lourde”² immergée dans un fluide, subissant des collisions avec les molécules de celui-ci.

Les premières explications du mouvement brownien furent données, indépendamment, par A. Einstein en 1905 et par M. v. Smoluchowski en 1906. Dans ces premiers modèles, l’inertie de la particule n’était pas prise en compte. Un mode de raisonnement plus élaboré, tenant compte des effets de l’inertie, a été mis au point par P. Langevin en 1908.

2.1. Équation de Langevin

Le modèle de Langevin est un modèle phénoménologique classique, dans lequel on analyse l’effet du fluide sur la particule brownienne de la façon suivante. Raisonant pour simplifier à une dimension, on repère la position de la particule par une abscisse x . Deux forces, caractérisant toutes les deux l’effet du fluide, agissent sur la particule de masse m : une force de frottement visqueux $-m\gamma(dx/dt)$, caractérisée par le coefficient de frottement γ , et une force fluctuante $F(t)$, qui représente les impacts incessants des molécules du fluide sur la particule brownienne. La force $F(t)$ est supposée indépendante de la vitesse de la particule : c’est pour cette dernière une force extérieure, appelée *force de Langevin*.

S’il n’y a pas de force extérieure appliquée dépendant de la position, la particule brownienne est dite “libre”. C’est ce que nous supposons ici. L’équation du mouvement pour la position de la particule brownienne libre est donnée par la loi de Newton,

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -m\gamma \frac{dx}{dt} + F(t), \quad (2.1)$$

ou encore

$$\boxed{m \frac{dv}{dt} = -m\gamma v + F(t), \quad v = \frac{dx}{dt}.} \quad (2.2)$$

L’équation de Langevin – sous l’une ou l’autre des formes (2.1) ou (2.2) – est historiquement le premier exemple d’une équation différentielle stochastique, c’est-à-dire contenant un terme aléatoire $F(t)$. Comme $F(t)$, la solution d’une telle équation est une fonction aléatoire du temps, c’est-à-dire un processus stochastique.

Dans le problème étudié ici, la force de frottement et la force fluctuante représentent deux conséquences du même phénomène physique, les collisions de la particule brownienne avec les molécules du fluide.

² On entend par “lourde” une particule de masse beaucoup plus grande que celle des molécules du fluide.

2.2. Hypothèses sur la force de Langevin

Le fluide (ou bain) est supposé dans un état stationnaire³. En ce qui le concerne, aucun instant ne joue de rôle particulier. La force fluctuante agissant sur la particule brownienne peut donc être modélisée par une fonction aléatoire stationnaire. Par suite, la moyenne⁴ à un temps $\langle F(t) \rangle$ ne dépend pas de t et la moyenne à deux temps $\langle F(t)F(t') \rangle$ ne dépend que de la différence $t - t'$. Le modèle de Langevin contient un certain nombre d'hypothèses supplémentaires sur la force aléatoire.

- On suppose que

$$\langle F(t) \rangle = 0. \quad (2.3)$$

Cette hypothèse est nécessaire pour qu'à l'équilibre la valeur moyenne de la vitesse de la particule soit nulle, comme ce doit être le cas en l'absence de force extérieure appliquée.

- La fonction d'autocorrélation de la force aléatoire,

$$g(\tau) = \langle F(t)F(t + \tau) \rangle, \quad (2.4)$$

est une fonction paire de τ , qui décroît avec $|\tau|$ sur un temps caractéristique τ_c (temps de corrélation). On pose :

$$\int_0^\infty g(\tau) d\tau = D m^2. \quad (2.5)$$

La signification du coefficient D sera précisée par la suite. Le temps de corrélation τ_c de la force de Langevin est de l'ordre du temps de collision avec les molécules du fluide. Si ce temps est beaucoup plus court que les autres temps caractéristiques du problème, comme par exemple le temps de relaxation de la vitesse moyenne à partir d'une valeur initiale bien définie, il est possible d'assimiler $g(\tau)$ à une fonction de Dirac :

$$g(\tau) = 2D m^2 \delta(\tau). \quad (2.6)$$

- Le plus souvent, on suppose de plus, pour fixer les idées – et aussi par commodité de calcul –, que $F(t)$ est un processus aléatoire stationnaire gaussien. Toutes les propriétés statistiques de $F(t)$ sont alors calculables à partir de la seule donnée de la fonction d'autocorrélation $g(\tau)$. Cette hypothèse peut se justifier à partir du théorème de la limite centrale⁵, si l'on tient compte du fait que, par suite des nombreux chocs que subit la particule brownienne, $F(t)$ peut être considérée comme résultant de la superposition d'un grand nombre de fonctions aléatoires de même loi.

³ Le plus souvent, on considérera que le bain est en équilibre thermodynamique.

⁴ La moyenne intervenant ici est définie comme une moyenne d'ensemble sur les variables du bain.

⁵ Voir le chapitre 1.

3. Réponse et relaxation

En l'absence de potentiel extérieur, l'équation de Langevin est une équation différentielle stochastique linéaire. Cette propriété permet de calculer exactement les propriétés moyennes de réponse et de relaxation de la particule brownienne libre.

3.1. Réponse à une perturbation extérieure

En présence d'une force extérieure appliquée $F_{\text{ext.}}(t)$ s'ajoutant à la force aléatoire $F(t)$, l'équation du mouvement de la particule brownienne s'écrit

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -m\gamma \frac{dx}{dt} + F(t) + F_{\text{ext.}}(t), \quad (3.1)$$

ou encore

$$m \frac{dv}{dt} = -m\gamma v + F(t) + F_{\text{ext.}}(t), \quad v = \frac{dx}{dt}. \quad (3.2)$$

En moyenne, on a :

$$m \left\langle \frac{dv}{dt} \right\rangle = -m\gamma \langle v \rangle + F_{\text{ext.}}(t), \quad \langle v \rangle = \frac{d\langle x \rangle}{dt}. \quad (3.3)$$

Pour une force extérieure appliquée harmonique, $F_{\text{ext.}}(t) = \Re e(F_0 e^{-i\omega t})$, la solution de l'équation (3.3) est, en régime stationnaire,

$$\langle v(t) \rangle = \Re e(\langle v_0 \rangle e^{-i\omega t}), \quad (3.4)$$

avec

$$\langle v_0 \rangle = \mathcal{A}(\omega) F_0, \quad (3.5)$$

où $\mathcal{A}(\omega)$ est l'*admittance complexe*, donnée par

$$\mathcal{A}(\omega) = \frac{1}{m} \frac{1}{\gamma - i\omega}. \quad (3.6)$$

Plus généralement, pour une force extérieure $F_{\text{ext.}}(t)$ de transformée de Fourier $F_{\text{ext.}}(\omega)$, la solution $\langle v(t) \rangle$ de l'équation (3.3) a pour transformée de Fourier $\langle v(\omega) \rangle$, avec

$$\langle v(\omega) \rangle = \mathcal{A}(\omega) F_{\text{ext.}}(\omega). \quad (3.7)$$

Dans le modèle de Langevin, la vitesse de la particule brownienne répond linéairement à la force extérieure appliquée. On peut associer à cette réponse un coefficient de transport : la particule brownienne, portant une charge q , soumise à un champ électrique statique E , acquiert la vitesse limite $\langle v \rangle = qE/m\gamma$. Sa mobilité est donc⁶ :

$$\mu = \frac{\langle v \rangle}{E} = \frac{q}{m\gamma}. \quad (3.8)$$

⁶ Aucune confusion n'étant possible avec le potentiel chimique, la mobilité de la particule est désignée simplement ici par μ .

3.2. Évolution de la vitesse à partir d'un état initial bien défini

On suppose qu'il n'y a pas de force extérieure appliquée et qu'à l'instant $t = 0$, la vitesse de la particule a une valeur bien définie, autrement dit non aléatoire,

$$v(t = 0) = v_0. \quad (3.9)$$

La solution de l'équation de Langevin (2.2) pour cette condition initiale s'écrit

$$v(t) = v_0 e^{-\gamma t} + \frac{1}{m} \int_0^t F(t') e^{-\gamma(t-t')} dt'. \quad (3.10)$$

La vitesse $v(t)$ de la particule brownienne est une fonction aléatoire du temps, non stationnaire, dont nous allons calculer la moyenne et la variance en fonction du temps.

- *Moyenne de la vitesse*

Comme en moyenne la force fluctuante est nulle, il vient :

$$\langle v(t) \rangle = v_0 e^{-\gamma t}. \quad (3.11)$$

La vitesse moyenne s'amortit donc, avec le temps de relaxation

$$T_R = \gamma^{-1}. \quad (3.12)$$

- *Variance de la vitesse*

La variance de la vitesse est définie par

$$\sigma_v^2(t) = \langle [v(t) - \langle v(t) \rangle]^2 \rangle, \quad (3.13)$$

ou, de manière équivalente, par

$$\sigma_v^2(t) = \langle v^2(t) \rangle - \langle v(t) \rangle^2. \quad (3.14)$$

Il vient, en faisant appel à la définition (3.13) de $\sigma_v^2(t)$ et à l'expression (3.10) de $v(t)$,

$$\sigma_v^2(t) = \frac{1}{m^2} \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \langle F(t') F(t'') \rangle e^{-\gamma(t-t')} e^{-\gamma(t-t'')}. \quad (3.15)$$

En prenant pour la fonction d'autocorrélation de la force de Langevin la forme simplifiée (2.6), on obtient

$$\sigma_v^2(t) = 2D \int_0^t e^{-2\gamma(t-t')} dt', \quad (3.16)$$

soit

$$\sigma_v^2(t) = \frac{D}{\gamma} (1 - e^{-2\gamma t}). \quad (3.17)$$

À l'instant $t = 0$, la variance de la vitesse est nulle, la vitesse étant en effet certaine. Sous l'effet de la force aléatoire, des fluctuations de vitesse apparaissent. La variance de la vitesse augmente avec le temps. Pour $t \ll T_R$, cette croissance est linéaire :

$$\sigma_v^2(t) \sim 2Dt. \quad (3.18)$$

Il s'agit d'un phénomène de diffusion *dans l'espace des vitesses*. Le paramètre D introduit dans la formule (2.5) apparaît comme le *coefficient de diffusion dans l'espace des vitesses*. Pour $t \gg T_R$, la variance de la vitesse sature à la valeur D/γ .

3.3. Second théorème de fluctuation-dissipation

L'expression (3.17) de $\sigma_v^2(t)$ montre, en faisant appel à la définition (3.14) de cette quantité, qu'au bout d'un temps beaucoup plus long que le temps de relaxation T_R , $\langle v^2(t) \rangle$ tend vers une valeur limite D/γ indépendante de la vitesse initiale v_0 . L'énergie moyenne de la particule, $\langle E(t) \rangle = m\langle v^2(t) \rangle/2$, tend vers la limite correspondante $mD/2\gamma$. La particule brownienne se trouve alors en équilibre avec le bain. Si ce dernier est lui-même en équilibre thermodynamique à la température T , l'énergie moyenne de la particule prend sa valeur d'équipartition $\langle E \rangle = kT/2$. On a alors :

$$\gamma = \frac{m}{kT} D. \quad (3.19)$$

Cette équation relie le coefficient γ qui décrit le frottement – c'est-à-dire la dissipation dans le système –, au coefficient D qui décrit la diffusion dans l'espace des vitesses – c'est-à-dire les fluctuations. En utilisant la définition (2.5) de D , on peut réécrire la formule (3.19) sous la forme

$$\gamma = \frac{1}{mkT} \int_0^\infty \langle F(t)F(t+\tau) \rangle d\tau. \quad (3.20)$$

On montrera dans la suite que cette relation s'étend au cas où la fonction d'autocorrélation de la force de Langevin n'est pas une fonction de Dirac, pourvu toutefois que l'on ait $\tau_c \ll T_R$.

L'équation (3.20), qui relie directement le coefficient de frottement γ à la fonction d'autocorrélation de la force de Langevin, est connue sous le nom de *second théorème de fluctuation-dissipation*⁷. Ce théorème traduit le fait que la

⁷ Cette terminologie est due à R. Kubo.

force de frottement et la force fluctuante sont toutes les deux dues aux collisions de la particule brownienne avec les molécules du fluide environnant.

3.4. Évolution de la position à partir d'un état initial bien défini. Diffusion de la particule brownienne dans l'espace

On suppose qu'à l'instant $t = 0$ la position de la particule a la valeur bien définie

$$x(t = 0) = 0. \quad (3.21)$$

En intégrant l'expression (3.10) de la vitesse, on obtient, compte tenu de la condition initiale (3.21),

$$x(t) = \frac{v_0}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t}) + \frac{1}{m} \int_0^t dt' \int_0^{t'} F(t'') e^{-\gamma(t'-t'')} dt''. \quad (3.22)$$

La position $x(t)$ de la particule brownienne est elle aussi une fonction aléatoire du temps, non stationnaire, dont nous allons calculer la moyenne et la variance en fonction du temps.

- *Moyenne de la position*

La valeur moyenne de la position évolue de la façon suivante :

$$\langle x(t) \rangle = \frac{v_0}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t}). \quad (3.23)$$

- *Variance de la position*

Pour obtenir la variance de la position, $\sigma_x^2(t)$, on peut par exemple calculer tout d'abord sa dérivée par rapport au temps,

$$\frac{d\sigma_x^2(t)}{dt} = 2 \langle [x(t) - \langle x(t) \rangle] [v(t) - \langle v(t) \rangle] \rangle. \quad (3.24)$$

On a :

$$\frac{d\sigma_x^2(t)}{dt} = \frac{2}{m^2} \int_0^t dt'' \int_0^{t''} dt''' e^{-\gamma(t''-t''')} \int_0^t dt' e^{-\gamma(t-t')} \langle F(t''') F(t') \rangle. \quad (3.25)$$

En prenant pour la fonction de corrélation de la force aléatoire l'expression simplifiée (2.6), il vient

$$\frac{d\sigma_x^2(t)}{dt} = \frac{2D}{\gamma^2} (1 - e^{-\gamma t})^2. \quad (3.26)$$

Comme la position initiale de la particule a une valeur bien définie, $\sigma_x^2(t = 0) = 0$, et, par suite, on obtient, en intégrant la formule (3.26),

$$\sigma_x^2(t) = \frac{2D}{\gamma^2} \left(t + 2 \frac{e^{-\gamma t} - 1}{\gamma} - \frac{e^{-2\gamma t} - 1}{2\gamma} \right). \quad (3.27)$$

À partir de sa valeur initiale nulle, la variance de la position croît, tout d'abord comme t^3 pour $t \ll T_R$. Pour $t \gg T_R$, elle croît comme $2Dt/\gamma^2$; il en est alors de même de $\langle x^2(t) \rangle$, ce qui est un comportement typique d'un processus de diffusion. Le coefficient de diffusion spatial D_x est relié à D par :

$$D_x = \frac{D}{\gamma^2}. \quad (3.28)$$

3.5. Limite visqueuse de l'équation de Langevin

Le comportement diffusif de la particule brownienne, obtenu pour $t \gg T_R$ dans le cadre du modèle de Langevin, avait été obtenu dans les premières théories du mouvement brownien proposées par A. Einstein en 1905 et M. v. Smoluchowski en 1906. Dans ces théories, on ne s'intéresse qu'à la position de la particule pour des temps assez grands, et pas à sa vitesse. On néglige le terme d'inertie dans l'équation du mouvement (2.1), qui s'écrit alors sous la forme approchée

$$\boxed{m\gamma \frac{dx}{dt} = F(t)}, \quad (3.29)$$

dite équation du mouvement brownien dans la *limite visqueuse*. Cette description simplifiée du mouvement brownien, valable pour des temps assez grands, correspond bien aux observations de J. Perrin.

L'équation (3.29) s'intègre immédiatement, en donnant pour $x(t)$, avec la condition initiale (3.21), l'expression⁸

$$x(t) = \frac{1}{m\gamma} \int_0^t F(t') dt'. \quad (3.30)$$

En prenant pour la fonction de corrélation de la force aléatoire l'expression (2.6), on obtient, quel que soit t ,

$$\langle x^2(t) \rangle = 2D_x t, \quad D_x = \frac{D}{\gamma^2} \quad (3.31)$$

Le mouvement de la particule brownienne est donc, dans ce modèle, diffusif à tout temps.

3.6. Relation d'Einstein

En utilisant les formules (3.8) et (3.28), on obtient une relation entre la mobilité et le coefficient de diffusion spatial de la particule brownienne :

$$\frac{\mu}{D_x} = \frac{q\gamma}{mD}. \quad (3.32)$$

⁸ Lorsque la force $F(t)$ est modélisée par un processus aléatoire stationnaire gaussien de fonction d'autocorrélation $g(\tau) = 2Dm^2\delta(\tau)$, le processus $x(t)$ défini par la formule (3.30) est appelé *processus de Wiener*.

Compte tenu du second théorème de fluctuation-dissipation sous sa forme (3.19), l'équation ci-dessus peut se réécrire

$$\boxed{\frac{\mu}{D_x} = \frac{q}{kT}}. \quad (3.33)$$

C'est la relation d'Einstein entre la mobilité μ , reliée à la dissipation, et le coefficient de diffusion spatial D_x , relié aux fluctuations. C'est une forme du *premier théorème de fluctuation-dissipation*, qui sera établi plus loin de manière plus générale.

La relation d'Einstein entre coefficient de diffusion spatial et mobilité s'obtient aussi de la manière suivante⁹. Dans un circuit ouvert où se trouvent des particules chargées de densité $n(x)$, la densité de courant de conduction en présence d'un champ électrique statique et uniforme E est $J_{\text{cond.}} = nq\langle v \rangle$, avec $\langle v \rangle = \mu E$, et la densité de courant de diffusion (chargé) est $J_{\text{diff.}} = -qD_x \frac{\partial n}{\partial x}$. Le circuit étant ouvert, courant de conduction et courant de diffusion se compensent :

$$J_{\text{cond.}} + J_{\text{diff.}} = 0. \quad (3.34)$$

La densité de particules au point x est donc :

$$n(x) = n(x=0) e^{\langle v \rangle x / D_x}. \quad (3.35)$$

Le système est alors à l'équilibre. On a donc aussi :

$$n(x) = n(x=0) e^{qEx/kT}. \quad (3.36)$$

En identifiant les expressions (3.35) et (3.36) de la densité $n(x)$, et compte tenu de la définition de la mobilité, on obtient la relation d'Einstein (3.33).

4. Fluctuations de vitesse à l'équilibre

On s'intéresse ici à la dynamique des fluctuations de vitesse lorsque la particule brownienne est en équilibre avec le bain. On suppose, comme précédemment, que celui-ci est en équilibre thermodynamique à la température T . Comme, dans l'état d'équilibre, $\langle v(t) \rangle = 0$, on a, en posant $\delta v(t) = v(t) - \langle v(t) \rangle$,

$$\langle \delta v(t) \delta v(t') \rangle = \langle v(t) v(t') \rangle. \quad (4.1)$$

Pour obtenir l'évolution de la vitesse de la particule brownienne à l'équilibre, on commence par écrire la solution¹⁰ $v(t)$ de l'équation de Langevin avec la condition initiale $v(t=t_0) = v_0$:

$$v(t) = v_0 e^{-\gamma(t-t_0)} + \frac{1}{m} \int_{t_0}^t F(t') e^{-\gamma(t-t')} dt'. \quad (4.2)$$

⁹ C'est le raisonnement initial d'A. Einstein.

¹⁰ L'équation (4.2) est la généralisation de l'équation (3.10) pour un instant initial t_0 quelconque.

On suppose ensuite que l'instant initial t_0 est reporté à $-\infty$; la particule brownienne se trouve alors à l'instant t en équilibre avec le bain, et sa vitesse est

$$v(t) = \frac{1}{m} \int_{-\infty}^t F(t') e^{-\gamma(t-t')} dt'. \quad (4.3)$$

La valeur de la vitesse initiale est "oubliée". La vitesse de la particule brownienne à l'équilibre avec le bain est un processus aléatoire stationnaire.

4.1. Fonction de corrélation entre la force de Langevin et la vitesse

À partir de l'équation (4.3), on calcule la fonction de corrélation $\langle v(t)F(t') \rangle$:

$$\langle v(t)F(t') \rangle = \frac{1}{m} \int_{-\infty}^t \langle F(t'')F(t') \rangle e^{-\gamma(t-t'')} dt''. \quad (4.4)$$

En prenant pour fonction d'autocorrélation de la force de Langevin l'expression simplifiée (2.6), on obtient

$$\langle v(t)F(t') \rangle = 2Dm \int_{-\infty}^t \delta(t' - t'') e^{-\gamma(t-t'')} dt'', \quad (4.5)$$

d'où l'on déduit

$$\langle v(t)F(t') \rangle = \begin{cases} 2Dm e^{-\gamma(t-t')}, & t' < t, \\ 0, & t' > t. \end{cases} \quad (4.6)$$

La vitesse de la particule brownienne à l'instant t n'est donc pas corrélée avec la force de Langevin à un instant $t' > t$.

En réalité, le temps de corrélation τ_c de la force de Langevin n'est pas nul et le résultat (4.6) n'est correct que pour $|t - t'| \gg \tau_c$. L'existence d'un temps τ_c fini a pour effet d'adoucir la singularité présente dans l'expression (4.6), la fonction de corrélation $\langle v(t)F(t') \rangle$ passant en fait continûment d'une valeur de l'ordre de $2Dm$ à 0, sur un intervalle de temps de l'ordre de τ_c . L'allure, à τ_c fini, de la courbe représentant la fonction de corrélation $\langle v(t)F(t') \rangle$ en fonction de t' , t étant fixé, est représentée sur la Fig. 1.

Fig. 1. Fonction de corrélation entre la force de Langevin et la vitesse, à τ_c fini

4.2. Fonction d'autocorrélation de la vitesse

La fonction d'autocorrélation de la vitesse s'écrit par exemple, en faisant appel à l'expression (4.3) de $v(t)$,

$$\langle v(t)v(t') \rangle = \frac{1}{m} \int_{-\infty}^t \langle F(t'')v(t') \rangle e^{-\gamma(t-t'')} dt''. \quad (4.7)$$

Si, en première approximation, on néglige le temps de corrélation τ_c , il vient, en tenant compte de l'expression (4.6) de la fonction de corrélation entre la force de Langevin et la vitesse,

$$\langle v(t)v(t') \rangle = \frac{D}{\gamma} e^{-\gamma|t-t'|}. \quad (4.8)$$

La fonction d'autocorrélation $\langle v(t)v(t') \rangle$ de la vitesse de la particule brownienne à l'équilibre décroît donc exponentiellement avec une constante de temps $T_R = \gamma^{-1}$. Négliger τ_c conduit ainsi à une fonction d'autocorrélation de la vitesse à l'équilibre en "toile de tente".

Cette singularité disparaît lorsque l'on tient compte du fait que le temps τ_c est en réalité fini. On peut montrer alors que le départ de la fonction d'autocorrélation de la vitesse est parabolique¹¹ (Fig. 2).

Fig. 2. Fonction d'autocorrélation de la vitesse, à τ_c fini

4.3. Théorème de régression classique

À la limite $\tau_c \rightarrow 0$, l'évolution pour $t \geq t'$ de la valeur moyenne à deux temps $\langle v(t)v(t') \rangle$ est donc décrite par l'équation différentielle

$$\frac{d}{dt} \langle v(t)v(t') \rangle = -\gamma \langle v(t)v(t') \rangle, \quad t \geq t'. \quad (4.9)$$

¹¹ Nous établirons plus loin cette propriété (voir la formule (5.19)).

Il s'agit de l'évolution d'une valeur moyenne à l'équilibre. On note que l'équation (4.9) a la même forme que l'équation différentielle décrivant la relaxation de la valeur moyenne hors d'équilibre de la vitesse, c'est-à-dire

$$\frac{d}{dt}\langle v(t) \rangle = -\gamma\langle v(t) \rangle, \quad t \geq 0. \quad (4.10)$$

Cette propriété, qui permet de calculer simplement la disparition ou encore la "régression" des fluctuations de vitesse à partir de l'évolution de la valeur moyenne de la vitesse, est appelée *théorème de régression* classique. Dans l'équation (4.9), la moyenne – qui est une moyenne à l'équilibre –, a le sens d'une moyenne d'ensemble portant à la fois sur les variables du bain et sur celles de la particule en équilibre avec le bain, tandis que dans l'équation (4.10), la moyenne – qui est une moyenne hors d'équilibre –, est une moyenne d'ensemble sur les variables du bain.

4.4. Premier théorème de fluctuation-dissipation

D'après la formule (4.8), on a, pour la particule brownienne en équilibre avec le bain,

$$\langle v(t)v(0) \rangle = \langle v^2(0) \rangle e^{-\gamma|t|}, \quad (4.11)$$

les instants 0 et t étant deux instants où l'équilibre est réalisé. Le bain étant à l'équilibre thermodynamique à la température T , il vient

$$\langle v(t)v(0) \rangle = \frac{kT}{m} e^{-\gamma|t|}, \quad (4.12)$$

expression d'où l'on déduit, par transformation de Fourier-Laplace, l'égalité

$$\int_0^\infty \langle v(t)v(0) \rangle e^{i\omega t} dt = \frac{kT}{m} \frac{1}{\gamma - i\omega}. \quad (4.13)$$

En se reportant à la définition (3.6) de l'admittance complexe, on vérifie alors la relation

$$\boxed{\mathcal{A}(\omega) = \frac{1}{kT} \int_0^\infty \langle v(t)v(0) \rangle e^{i\omega t} dt} \quad (4.14)$$

entre l'admittance complexe $\mathcal{A}(\omega)$, qui décrit la réponse à une perturbation extérieure harmonique, et la fonction d'autocorrélation de la vitesse dans l'état d'équilibre. Cette relation importante est connue sous le nom de *premier théorème de fluctuation-dissipation*¹². On aurait pu l'obtenir également en appliquant la théorie de la réponse linéaire et les formules de Kubo au système isolé constitué par la particule brownienne couplée avec le bain.

¹² Voir la note 7.

5. Analyse harmonique du modèle de Langevin

L'équation de Langevin du mouvement brownien est une équation différentielle stochastique linéaire. Une méthode standard pour résoudre ce type d'équation est l'analyse harmonique, qui s'applique aux processus aléatoires stationnaires¹³. La force fluctuante $F(t)$ est, par hypothèse, un tel processus. Il en est de même de la vitesse $v(t)$ de la particule, à condition toutefois que celle-ci se trouve en contact avec le bain depuis un temps suffisamment long.

Nous nous proposons de reprendre par cette méthode l'étude des fluctuations de vitesse de la particule brownienne à l'équilibre. Il est ainsi possible, plus facilement que par l'étude temporelle directe, de traiter le cas d'un temps τ_c fini. Nous supposerons dans tout ce qui suit que le bain est en équilibre thermodynamique à la température T .

5.1. Relation entre les densités spectrales de la force fluctuante et de la vitesse de la particule brownienne

Les transformées de Fourier $F(\omega)$ de la force aléatoire et $v(\omega)$ de la vitesse de la particule brownienne sont définies par¹⁴

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} F(t) e^{i\omega t} dt \quad (5.1)$$

et par

$$v(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} v(t) e^{i\omega t} dt. \quad (5.2)$$

Étant donné qu'il s'agit de processus aléatoires stationnaires, ces transformées de Fourier sont obtenues en travaillant sur un grand intervalle de largeur finie \mathcal{T} de l'axe des temps, la limite $\mathcal{T} \rightarrow \infty$ étant effectuée à la fin des calculs. Clairement, l'intervalle \mathcal{T} choisi doit être grand devant les temps caractéristiques d'évolution, ce qui signifie en pratique $\mathcal{T} \gg T_R$. Les quantités $F(\omega)$ et $v(\omega)$ sont reliées par

$$v(\omega) = \frac{1}{m} \frac{1}{\gamma - i\omega} F(\omega). \quad (5.3)$$

La *densité spectrale* $S_F(\omega)$ de la force aléatoire, définie par

$$S_F(\omega) = \lim_{\mathcal{T} \rightarrow \infty} \frac{1}{\mathcal{T}} \langle |F(\omega)|^2 \rangle, \quad (5.4)$$

¹³ Voir le chapitre 2.

¹⁴ Pour simplifier, nous gardons, comme à l'habitude, la même notation pour la force aléatoire $F(t)$ et pour sa transformée de Fourier $F(\omega)$, ainsi que pour la vitesse de la particule brownienne $v(t)$ et pour sa transformée de Fourier $v(\omega)$.

et la densité spectrale $S_v(\omega)$ de la vitesse, définie de manière analogue, sont reliées par

$$S_v(\omega) = \frac{1}{m^2} \frac{1}{\gamma^2 + \omega^2} S_F(\omega). \quad (5.5)$$

La densité spectrale de la vitesse est donc le produit d'une lorentzienne de largeur γ par la densité spectrale de la force aléatoire.

D'après le théorème de Wiener-Khintchine, densité spectrale et fonction d'autocorrélation d'un processus aléatoire stationnaire sont transformées de Fourier l'une de l'autre. La fonction d'autocorrélation $g(\tau)$ de la force aléatoire étant une fonction très "piquée" autour de $\tau = 0$ et de largeur τ_c , la densité spectrale correspondante $S_F(\omega)$ est une fonction très large, de largeur de l'ordre de τ_c^{-1} .

5.2. Fonction d'autocorrélation de la vitesse : cas du bruit blanc

Supposons dans un premier temps que la densité spectrale de la force aléatoire est indépendante de la fréquence (bruit blanc) :

$$S_F(\omega) = S_F. \quad (5.6)$$

D'après le théorème de Wiener-Khintchine, la fonction d'autocorrélation de la force aléatoire est dans ce cas une fonction delta :

$$g(\tau) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} S_F e^{-i\omega\tau} d\omega = S_F \delta(\tau). \quad (5.7)$$

Supposer que le bruit est blanc revient à négliger le temps de corrélation de la force de Langevin. L'expression (5.7) est en effet de la forme (2.6), avec

$$S_F = 2D m^2. \quad (5.8)$$

À partir de l'équation (5.5), on peut, en utilisant une nouvelle fois le théorème de Wiener-Khintchine, écrire la fonction d'autocorrélation de la vitesse de la particule brownienne en équilibre avec le bain comme l'intégrale

$$\langle v(t)v(0) \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{m^2} \frac{1}{\gamma^2 + \omega^2} S_F e^{-i\omega t} d\omega, \quad (5.9)$$

expression d'où l'on déduit, après intégration,

$$\boxed{\langle v(t)v(0) \rangle = \frac{S_F}{2m^2\gamma} e^{-\gamma|t|}.} \quad (5.10)$$

Le bain étant supposé en équilibre thermodynamique à la température T , il vient :

$$\gamma = \frac{1}{2mkT} S_F. \quad (5.11)$$

Comme on a

$$S_F = S_F(\omega = 0) = \int_{-\infty}^{\infty} g(\tau) d\tau, \quad (5.12)$$

on déduit de la formule (5.11) la relation

$$\gamma = \frac{1}{2mkT} \int_{-\infty}^{\infty} g(\tau) d\tau. \quad (5.13)$$

La fonction $g(\tau)$ étant paire, ce résultat n'est autre que le second théorème de fluctuation-dissipation (3.20).

5.3. Généralisation à un bruit coloré

Le temps de corrélation τ_c étant en réalité fini, la densité spectrale de la force aléatoire n'est pas une constante, mais une fonction très large, de largeur de l'ordre de τ_c^{-1} . Un tel bruit peut être dit *coloré*.

Prenons par exemple pour $S_F(\omega)$ une lorentzienne de largeur $\omega_c = \tau_c^{-1}$,

$$S_F(\omega) = S_F \frac{\omega_c^2}{\omega_c^2 + \omega^2}, \quad (5.14)$$

ce qui revient à choisir pour la fonction d'autocorrélation de la force de Langevin la forme¹⁵

$$g(\tau) = \frac{1}{2\pi} S_F \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\omega_c^2}{\omega_c^2 + \omega^2} e^{-i\omega\tau} d\omega = \frac{\omega_c S_F}{2} e^{-\omega_c|\tau|}. \quad (5.15)$$

Il en résulte, d'après la formule (5.5), que $S_v(\omega)$ est de la forme

$$S_v(\omega) = \frac{1}{m^2} \frac{1}{\gamma^2 + \omega^2} S_F \frac{\omega_c^2}{\omega_c^2 + \omega^2}. \quad (5.16)$$

On peut de nouveau utiliser le théorème de Wiener-Khintchine pour calculer la fonction d'autocorrélation de la vitesse :

$$\langle v(t)v(0) \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{m^2} \frac{1}{\gamma^2 + \omega^2} S_F \frac{\omega_c^2}{\omega_c^2 + \omega^2} e^{-i\omega t} d\omega, \quad (5.17)$$

expression d'où l'on déduit, après intégration,

$$\langle v(t)v(0) \rangle = \frac{1}{2m^2\gamma} S_F \frac{\omega_c^2}{\omega_c^2 - \gamma^2} \left(e^{-\gamma|t|} - \frac{\gamma}{\omega_c} e^{-\omega_c|t|} \right). \quad (5.18)$$

¹⁵ Une telle expression de $g(\tau)$ peut se justifier à partir de certains modèles microscopiques de l'interaction de la particule brownienne avec le bain.

Ce résultat montre que la fonction d'autocorrélation de la vitesse se comporte de manière parabolique pour $|t| \ll \tau_c$ (Fig. 2) : la singularité qui apparaît lorsque l'on néglige τ_c a effectivement disparu.

Notons enfin que, même dans le cas d'un bruit coloré, le second théorème de fluctuation-dissipation s'écrit encore sous la forme (3.20). Comme le montre la formule (5.18), on a en effet dans ce cas, pour $t = 0$,

$$\langle v^2(0) \rangle = \frac{1}{2m^2\gamma} S_F \frac{\omega_c}{\omega_c + \gamma}, \quad (5.19)$$

expression qui se réduit à $S_F/2m^2\gamma$ lorsque $\gamma \ll \omega_c$ ($\tau_c \ll T_R$). Cette quantité s'identifie donc à $\langle v^2(0) \rangle = kT/m$, ce qui démontre la validité de la relation (3.20) même lorsque la fonction d'autocorrélation de la force de Langevin n'est pas assimilée à une fonction de Dirac, pourvu que l'on ait $\tau_c \ll T_R$.

6. Échelles de temps

Comme le montre la formule (5.18), deux constantes de temps interviennent dans la dynamique des fluctuations de vitesse de la particule brownienne libre, l'une très courte, de l'ordre du temps de corrélation de la force aléatoire ou temps de collision τ_c , l'autre beaucoup plus longue, égale au temps de relaxation $T_R = \gamma^{-1}$ de la vitesse moyenne de la particule. Le poids relatif des termes en $e^{-\omega_c t}$ et en $e^{-\gamma t}$ est d'ordre $\gamma/\omega_c \ll 1$. Pour que les fluctuations de vitesse régressent, c'est-à-dire décroissent sensiblement, un temps au moins de l'ordre de T_R est nécessaire. La vitesse est donc essentiellement une variable *lente*, tandis que la force aléatoire est une variable *rapide*. Cette séparation des échelles de temps,

$$\tau_c \ll T_R, \quad (6.1)$$

cruciale dans le modèle de Langevin, se produit effectivement lorsque la particule brownienne est beaucoup plus lourde que les molécules du fluide environnant.

Dans l'équation de Langevin (2.2) figure une opération de dérivation d/dt , dans laquelle dt ne représente pas un intervalle de temps infinitésimal mais un intervalle de temps fini pendant lequel un changement de la vitesse de la particule se produit. Cet intervalle de temps Δt est beaucoup plus long que le temps de collision τ_c , puisque l'évolution de la vitesse de la particule brownienne découle des nombreux chocs qu'elle subit de la part des molécules du bain. Par ailleurs, l'équation de Langevin décrivant la relaxation des fluctuations moyennes de vitesse, Δt reste petit par rapport au temps de relaxation T_R . L'équation de Langevin décrit donc une évolution de la vitesse de la particule brownienne sur une échelle de temps intermédiaire Δt comprise entre τ_c et T_R :

$$\tau_c \ll \Delta t \ll T_R. \quad (6.2)$$

Bibliographie

- L. BACHELIER, *Théorie de la spéculation*, Thèse publiée dans les Annales Scientifiques de l'École Normale Supérieure **17**, 21 (1900), rééditée aux Éditions Jacques Gabay, Paris, 1995.
- P.M. CHAIKIN and T.C. LUBENSKY, *Principles of condensed matter physics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
- C. COHEN-TANNOUJJI, *Cours du Collège de France*, non publié, 1977–1978.
- C.W. GARDINER, *Handbook of stochastic methods*, Second edition, Springer-Verlag, Berlin, 1985.
- N.G. VAN KAMPEN, *Stochastic processes in physics and chemistry*, Second edition, North-Holland, Amsterdam, 1992.
- R. KUBO, *The fluctuation-dissipation theorem*, Rep. Prog. Phys. **29**, 255 (1966).
- R. KUBO, M. TODA and N. HASHITSUME, *Statistical physics II : nonequilibrium statistical mechanics*, Second edition, Springer-Verlag, Berlin, 1991.
- P. NOZIÈRES, *Cours du Collège de France*, non publié, 1993–1994.
- J. PERRIN, *Les atomes*, 1913, texte réédité dans la collection Champs, Flammarion, Paris, 1991.
- F. REIF, *Fundamentals of statistical and thermal physics*, McGraw Hill, Singapour, 1965.
- G.E. UHLENBECK and L.S. ORNSTEIN, *On the theory of the Brownian motion*, Phys. Rev. **36**, 823 (1930) ; reproduit dans *Selected papers on noise and stochastic processes* (N. WAX editor), Dover Publications, New York, 1954.

26. Mouvement brownien (2) : équation de Fokker-Planck

1. Processus de Markov

Pour caractériser complètement un processus stochastique $X(t)$, il est en principe nécessaire¹ de connaître toutes les densités de probabilité conjointes $p_n(x_1, t_1; x_2, t_2; \dots; x_n, t_n)$. Toutefois, certains processus stochastiques peuvent être décrits de manière plus simple. C'est notamment le cas des *processus de Markov*, qui interviennent dans l'étude du mouvement brownien.

1.1. Probabilité conditionnelle élémentaire

De manière générale, chaque probabilité conjointe² $p_n(x_1, t_1; x_2, t_2; \dots; x_n, t_n)$ peut s'exprimer en fonction de $p_1(x_1, t_1)$ et des *probabilités conditionnelles* $p_{1|1}(x_2, t_2|x_1, t_1), \dots, p_{1|n-1}(x_n, t_n|x_1, t_1; x_2, t_2; \dots; x_{n-1}, t_{n-1})$:

$$p_n(x_1, t_1; x_2, t_2; \dots; x_n, t_n) = p_1(x_1, t_1) p_{1|1}(x_2, t_2|x_1, t_1) \dots p_{1|n-1}(x_n, t_n|x_1, t_1; x_2, t_2; \dots; x_{n-1}, t_{n-1}). \quad (1.1)$$

Par définition, un processus stochastique est un *processus de Markov* si, pour des instants quelconques $t_1 < t_2 < \dots < t_n$, et pour tout n ,

$$p_{1|n-1}(x_n, t_n|x_1, t_1; x_2, t_2; \dots; x_{n-1}, t_{n-1}) = p_{1|1}(x_n, t_n|x_{n-1}, t_{n-1}). \quad (1.2)$$

Une fois arrivé en x_{n-1} à l'instant t_{n-1} , après être passé par x_1 à t_1 , x_2 à t_2 , \dots , x_{n-1} à t_{n-1} , un processus de Markov évolue ensuite d'une manière qui ne dépend que de x_{n-1} . Autrement dit, l'évolution d'un processus markovien à partir d'un instant donné ne dépend que de l'état du processus à cet instant et non de son histoire antérieure.

La quantité centrale pour la description d'un processus de Markov est donc la probabilité conditionnelle $p_{1|1}(x', t'|x, t)$, c'est-à-dire la probabilité pour que le

¹ Voir le chapitre 2.

² Par commodité, les densités de probabilité sont appelées ici simplement *probabilités*.

processus prenne la valeur x' à l'instant t' , compte tenu de ce que sa valeur à l'instant t était x . Pour un processus de Markov, l'équation (1.1) s'écrit en effet :

$$p_n(x_1, t_1; x_2, t_2; \dots; x_n, t_n) = p_1(x_1, t_1) p_{1|1}(x_2, t_2 | x_1, t_1) \dots p_{1|1}(x_n, t_n | x_{n-1}, t_{n-1}). \quad (1.3)$$

Toutes les probabilités conjointes sont donc déterminées si l'on connaît la probabilité p_1 et la probabilité conditionnelle $p_{1|1}$, dite *probabilité conditionnelle élémentaire* ou *probabilité de transition*.

Si le processus de Markov considéré est stationnaire, la probabilité p_1 ne dépend pas du temps. On peut alors considérer qu'elle représente la distribution d'équilibre que l'on atteint au bout d'un temps τ suffisamment long, quel que soit l'état x_0 d'où l'on parte. Dans ce cas, on a

$$p_1(x) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} p_{1|1}(x, \tau | x_0). \quad (1.4)$$

Le processus de Markov est alors entièrement défini par la donnée de la probabilité de transition.

1.2. Équation de Chapman-Kolmogorov

On a, de manière générale, l'identité

$$p_{1|1}(x_3, t_3 | x_1, t_1) = \int p_{1|1}(x_2, t_2 | x_1, t_1) p_{1|2}(x_3, t_3 | x_1, t_1; x_2, t_2) dx_2. \quad (1.5)$$

Dans le cas d'un processus de Markov, compte tenu de la relation (1.2), cette identité s'écrit sous la forme d'une équation fonctionnelle pour la probabilité $p_{1|1}$:

$$p_{1|1}(x_3, t_3 | x_1, t_1) = \int p_{1|1}(x_2, t_2 | x_1, t_1) p_{1|1}(x_3, t_3 | x_2, t_2) dx_2. \quad (1.6)$$

Cette équation, établie par M. v. Smoluchowski en 1906, puis par S. Chapman en 1916 et A. Kolmogorov en 1931, est connue, dans le contexte du mouvement brownien, sous le nom d'*équation de Smoluchowski*, et, plus généralement, sous le nom d'*équation de Chapman-Kolmogorov*. Cette équation fonctionnelle non linéaire, relativement complexe, exprime une contrainte à laquelle doit satisfaire la probabilité de transition d'un processus de Markov ; elle possède beaucoup de solutions.

1.3. Établissement d'une équation d'évolution à partir de l'équation de Chapman-Kolmogorov

Supposons qu'à l'instant initial t_0 on possède sur le système une certaine information, caractérisée par la fonction de distribution $f(x_0, t_0)$. On a, à l'instant t ,

$$f(x, t) = \int p_{1|1}(x, t | x_0, t_0) f(x_0, t_0) dx_0, \quad (1.7)$$

et, de même, à l'instant $t + \Delta t$,

$$f(x, t + \Delta t) = \int p_{1|1}(x, t + \Delta t | x_0, t_0) f(x_0, t_0) dx_0. \quad (1.8)$$

On cherche à relier directement $f(x, t + \Delta t)$ et $f(x, t)$, sans passer par l'intermédiaire de la distribution initiale. Comme le processus est un processus de Markov, la probabilité de transition $p_{1|1}$ vérifie l'équation de Chapman-Kolmogorov (1.6), que l'on peut écrire sous la forme

$$p_{1|1}(x, t + \Delta t | x_0, t_0) = \int p_{1|1}(x', t | x_0, t_0) p_{1|1}(x, t + \Delta t | x', t) dx'. \quad (1.9)$$

En reportant cette relation dans l'expression (1.8) de $f(x, t + \Delta t)$, on obtient

$$f(x, t + \Delta t) = \iint p_{1|1}(x', t | x_0, t_0) p_{1|1}(x, t + \Delta t | x', t) f(x_0, t_0) dx' dx_0, \quad (1.10)$$

soit, en utilisant l'équation (1.7),

$$f(x, t + \Delta t) = \int f(x', t) p_{1|1}(x, t + \Delta t | x', t) dx'. \quad (1.11)$$

Il est ainsi possible, dans le cas d'un processus de Markov, de relier directement $f(x, t + \Delta t)$ et $f(x, t)$, sans faire intervenir la distribution initiale.

Si le processus aléatoire $X(t)$ est stationnaire, la probabilité de transition $p_{1|1}(x, t + \Delta t | x', t)$ ne dépend pas séparément de $t + \Delta t$ et de t , mais seulement de la différence de ces deux temps, et l'on peut réécrire l'équation d'évolution (1.11) sous la forme

$$f(x, t + \Delta t) = \int f(x', t) p_{1|1}(x, \Delta t | x') dx'. \quad (1.12)$$

2. La vitesse de la particule brownienne comme processus de Markov

Revenant au modèle de Langevin du mouvement brownien³, on cherche à déterminer l'évolution au cours du temps de la *fonction de distribution des vitesses* de la particule brownienne.

Par définition, cette quantité, notée $f(v, t)$, est la densité de probabilité pour qu'à l'instant t la vitesse de la particule soit comprise entre v et $v + dv$. Cette fonction de distribution donne accès, à chaque instant, à des quantités telles que

³ Voir le chapitre 25.

la moyenne ou la variance de la vitesse de la particule, ainsi qu'à des moments de la vitesse d'ordre plus élevé.

La vitesse de la particule brownienne obéit à l'équation de Langevin, rappelée ci-dessous :

$$m \frac{dv}{dt} = -m\gamma v + F(t). \quad (2.1)$$

Dans le cas où la fonction d'autocorrélation de la force aléatoire est une fonction de Dirac, la force aléatoire $F(t)$ n'a aucune "mémoire" des instants antérieurs à t ($\langle F(t)v(t') \rangle = 0$ si $t > t'$). Alors, comme l'équation différentielle (2.1) est du premier ordre, l'évolution de la vitesse à partir de l'instant t ne dépend que de la valeur de la vitesse à cet instant, et non de sa valeur aux instants antérieurs. La vitesse $v(t)$ de la particule brownienne est donc, dans ce cas, un processus de Markov. Cette propriété reste encore approximativement vraie lorsque l'on prend en compte le temps de corrélation fini τ_c de la force aléatoire, pourvu toutefois que celui-ci soit beaucoup plus petit que le temps caractéristique γ^{-1} des fluctuations moyennes de vitesse, autrement dit pourvu que l'on ait séparation stricte des échelles de temps τ_c et $T_R = \gamma^{-1}$.

La fonction de distribution des vitesses $f(v, t)$ obéit alors, pour un intervalle de temps $\Delta t \gg \tau_c$, à l'équation d'évolution (1.12), réécrite ci-dessous avec les notations appropriées :

$$f(v, t + \Delta t) = \int f(v', t) p_{1|1}(v, \Delta t|v') dv'. \quad (2.2)$$

Il est possible, sous certaines conditions, de déduire de l'équation (2.2) pour $f(v, t)$ une équation aux dérivées partielles, l'équation de Fokker-Planck. C'est l'objet du *développement de Kramers-Moyal*.

3. Développement de Kramers-Moyal

Le mouvement aléatoire de la particule brownienne est le résultat de l'agitation continue des molécules du bain. Les chocs de ces molécules modifient un peu la vitesse de la particule brownienne, mais, celle-ci ayant une masse beaucoup plus grande que celle de ces dernières, les transferts de quantité de mouvement restent faibles par rapport à la quantité de mouvement de la particule.

Il est intéressant de tenir compte, dans la probabilité de transition $p_{1|1}(v, \Delta t|v')$, du fait que les variations de vitesse $w = v - v'$ sont beaucoup plus petites que la vitesse v . Dans ce but, considérant la probabilité de transition $p_{1|1}(v, \Delta t|v')$ comme une fonction $p_{1|1}(w, v - w, \Delta t)$ de la variation de vitesse w et de la vitesse initiale $v' = v - w$, on réécrit l'équation d'évolution (2.2) sous la forme

$$f(v, t + \Delta t) = \int f(v - w, t) p_{1|1}(w, v - w, \Delta t) dw, \quad (3.1)$$

où $p_{1|1}(w, v - w, \Delta t)$ représente la distribution conditionnelle de la variation de vitesse w , la vitesse initiale $v' = v - w$ étant fixée.

3.1. Moments de la variation de vitesse

Pour simplifier l'écriture, nous notons dans ce paragraphe v (et non v') le second argument, supposé fixé, de la probabilité conditionnelle $p_{1|1}$. Pour $\Delta t \ll \gamma^{-1}$, les moments de la variation de vitesse w se déduisent de l'équation de Langevin intégrée sur un intervalle de temps Δt , c'est-à-dire

$$w = -\gamma v \Delta t + \frac{1}{m} \int_t^{t+\Delta t} F(t') dt'. \quad (3.2)$$

- Le premier moment de w ,

$$\langle w \rangle = \int w p_{1|1}(w, v, \Delta t) dw, \quad (3.3)$$

est la variation moyenne⁴ de la vitesse pendant le temps Δt . La force de Langevin étant nulle en moyenne, il vient, d'après l'équation de Langevin intégrée (3.2),

$$\langle w \rangle \sim -\gamma v \Delta t. \quad (3.4)$$

Le premier moment de w est proportionnel à Δt .

- Le second moment de w ,

$$\langle w^2 \rangle = \int w^2 p_{1|1}(w, v, \Delta t) dw, \quad (3.5)$$

se calcule en prenant la moyenne de l'équation obtenue en élevant au carré les deux membres de l'équation de Langevin intégrée (3.2). Il vient :

$$w^2 = \gamma^2 v^2 (\Delta t)^2 - \frac{2}{m} \gamma v \Delta t \int_t^{t+\Delta t} F(t') dt' + \frac{1}{m^2} \int_t^{t+\Delta t} dt' \int_t^{t+\Delta t} dt'' F(t') F(t''). \quad (3.6)$$

La fonction d'autocorrélation de la force aléatoire, $\langle F(t') F(t'') \rangle = g(t' - t'')$, décroît sur un temps de l'ordre de τ_c . Pour $\Delta t \gg \tau_c$, on peut prendre l'expression approchée⁵ $g(\tau) = 2Dm^2\delta(\tau)$. On obtient alors, au premier ordre en Δt ,

$$\langle w^2 \rangle \sim 2D \Delta t. \quad (3.7)$$

• De même, tous les moments $\langle w^n \rangle = \int w^n p_{1|1}(w, v, \Delta t) dw$ contiennent une contribution du premier ordre en Δt , que l'on peut noter $M_n \Delta t$. De manière générale, les quantités M_n peuvent dépendre de v .

⁴ La moyenne définie ici est équivalente à la moyenne d'ensemble sur les variables du bain.

⁵ Voir le chapitre 25.

3.2. Le développement

Le produit $f(v-w, t) p_{1|1}(w, v-w, \Delta t)$ peut être développé en série de Taylor⁶ de w :

$$f(v-w, t) p_{1|1}(w, v-w, \Delta t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} w^n \frac{\partial^n}{\partial v^n} (f(v, t) p_{1|1}(w, v, \Delta t)). \quad (3.8)$$

En reportant cette expression dans l'équation d'évolution (3.1), on obtient

$$f(v, t + \Delta t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \int w^n \frac{\partial^n}{\partial v^n} (f(v, t) p_{1|1}(w, v, \Delta t)) dw, \quad (3.9)$$

soit

$$f(v, t + \Delta t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \frac{\partial^n}{\partial v^n} (\langle w^n \rangle f(v, t)), \quad \tau_c \ll \Delta t \ll \gamma^{-1}. \quad (3.10)$$

Cette formule, connue sous le nom de développement de Kramers-Moyal, a été établie par H.A. Kramers en 1940 et J.E. Moyal en 1949.

Comme tous les moments $\langle w^n \rangle$ possèdent une contribution $M_n \Delta t$ du premier ordre en Δt , l'équation (3.10) donne, en ne conservant que les termes d'ordre Δt ,

$$f(v, t + \Delta t) - f(v, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \frac{\partial^n}{\partial v^n} (M_n f) \Delta t. \quad (3.11)$$

En faisant formellement tendre Δt vers zéro, on obtient l'équation aux dérivées partielles vérifiée par la fonction de distribution des vitesses $f(v, t)$:

$$\boxed{\frac{\partial f}{\partial t} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \frac{\partial^n}{\partial v^n} (M_n f).} \quad (3.12)$$

4. Équation de Fokker-Planck

4.1. Établissement de l'équation

Le rapport entre deux termes successifs du membre de droite de l'équation (3.12) est d'ordre w_c/v , où w_c représente la variation typique de vitesse sur un temps τ_c et v une valeur typique de la vitesse. On a

$$w_c^2 \sim 2D \tau_c, \quad v^2 \sim \frac{kT}{m}, \quad (4.1)$$

⁶ La dépendance de $p_{1|1}$ par rapport à son premier argument w est maintenue telle quelle. Il n'est en effet pas possible de développer par rapport à cet argument puisque $p_{1|1}(w, v, \Delta t)$ varie rapidement avec w .

où D est le coefficient de diffusion dans l'espace des vitesses. En utilisant le second théorème de fluctuation-dissipation⁷ sous la forme de la relation $\gamma = mD/kT$, on obtient

$$\frac{w_c^2}{v^2} \sim D\tau_c \frac{m}{kT} \sim \gamma\tau_c. \quad (4.2)$$

Les termes d'ordre successif décroissent comme des puissances de $\gamma\tau_c$.

Conservant alors seulement les deux premiers termes du développement de Kramers-Moyal, on écrit :

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial v}(M_1 f) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial v^2}(M_2 f). \quad (4.3)$$

L'équation (4.3) pour la fonction de distribution des vitesses est l'équation de Fokker-Planck.

Comme l'équation de Langevin, l'équation de Fokker-Planck est valable dans la limite $\gamma\tau_c \ll 1$, c'est-à-dire dans la limite d'une séparation stricte des échelles de temps ($\tau_c \ll T_R$).

Lorsque la force de Langevin elle-même est gaussienne, l'équation de Fokker-Planck est exacte. En effet, dans ce cas les moments d'ordre supérieur à deux du transfert de vitesse sont d'ordre supérieur ou égal à $(\Delta t)^2$ et il n'existe que deux termes non nuls dans le développement de Kramers-Moyal.

4.2. L'équation de Fokker-Planck comme équation de conservation dans l'espace des vitesses

D'après l'équation de Langevin pour la particule brownienne libre, on a

$$M_1 = -\gamma v, \quad M_2 = 2D. \quad (4.4)$$

L'équation de Fokker-Planck correspondante s'écrit donc

$$\frac{\partial f(v, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial v}(\gamma v f(v, t)) + \frac{\partial^2}{\partial v^2}(D f(v, t)). \quad (4.5)$$

Elle a la forme d'une équation de continuité,

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial J}{\partial v} = 0, \quad (4.6)$$

avec le courant

$$J = -\gamma v f - D \frac{\partial f}{\partial v}. \quad (4.7)$$

⁷ Voir le chapitre 25.

L'évolution de la solution de l'équation de Fokker-Planck est ainsi décrite par l'image hydrodynamique d'un écoulement continu dans l'espace des vitesses. Le courant correspondant est la somme d'un courant de convection $-\gamma v f$ et d'un courant de diffusion $-D\partial f/\partial v$ (formule (4.4)).

4.3. Solution stationnaire

En régime stationnaire, f ne dépend pas de t , et donc J ne dépend pas de v . On intègre alors l'équation (4.4) en appliquant par exemple la méthode de variation de la constante. La seule solution normalisable est obtenue en faisant $J = 0$:

$$f(v) = \text{Cste.} \exp\left(-\frac{\gamma v^2}{2D}\right). \quad (4.8)$$

Autrement dit, à une dimension, un état stationnaire est un état à courant nul⁸.

Si le bain est en équilibre thermodynamique à la température T , la solution stationnaire (4.5) de l'équation de Fokker-Planck doit correspondre à la distribution de Maxwell-Boltzmann à la température T , ce qui est effectivement le cas, compte tenu du second théorème de fluctuation-dissipation $\gamma = mD/kT$.

4.4. Résolution

On recherche la *solution fondamentale* de l'équation de Fokker-Planck. Par définition, c'est la solution qui correspond à la condition initiale $f(v, t = 0) = \delta(v - v_0)$, où la vitesse initiale v_0 est bien définie (non aléatoire).

On définit la transformée de Fourier par rapport à v de la solution fondamentale :

$$f(\xi, t) = \int_{-\infty}^{\infty} f(v, t) e^{i\xi v} dv. \quad (4.9)$$

À l'instant initial, on a

$$f(\xi, t = 0) = e^{i\xi v_0}. \quad (4.10)$$

L'équation de Fokker-Planck (4.2) devient, après transformation de Fourier, une équation aux dérivées partielles du premier ordre pour $f(\xi, t)$:

$$\frac{\partial f(\xi, t)}{\partial t} + \gamma \xi \frac{\partial f(\xi, t)}{\partial \xi} = -D\xi^2 f(\xi, t). \quad (4.11)$$

On peut montrer que la solution générale de l'équation (4.8) est de la forme

$$f(\xi, t) = \psi[\xi e^{-\gamma t}] \exp\left(-\frac{D}{\gamma} \frac{\xi^2}{2}\right), \quad (4.12)$$

⁸ Cette propriété disparaît en dimension supérieure, où il existe des états stationnaires à courant non nul.

où ψ est une fonction arbitraire, que l'on choisit de manière à ce que la condition initiale (4.7) soit vérifiée :

$$\psi(\xi) = e^{i\xi v_0} \exp\left(\frac{D}{\gamma} \frac{\xi^2}{2}\right). \quad (4.13)$$

Il vient donc :

$$f(\xi, t) = \exp(i\xi e^{-\gamma t} v_0) \exp\left(-\frac{D}{\gamma} \frac{\xi^2}{2} (1 - e^{-2\gamma t})\right). \quad (4.14)$$

La solution fondamentale de l'équation de Fokker-Planck s'obtient à partir de $f(\xi, t)$ par transformation de Fourier inverse :

$$f(v, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{\gamma}{D}} \frac{1}{\sqrt{1 - e^{-2\gamma t}}} \exp\left(-\frac{\gamma}{2D} \frac{(v - v_0 e^{-\gamma t})^2}{1 - e^{-2\gamma t}}\right). \quad (4.15)$$

Lorsque $t \rightarrow \infty$, la solution fondamentale tend vers la distribution stationnaire :

$$f(v, t) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{\gamma}{D}} \exp\left(-\frac{\gamma}{2D} v^2\right). \quad (4.16)$$

Si $\gamma/D = m/kT$, c'est-à-dire si le bain est en équilibre thermodynamique à la température T , on retrouve la distribution de Maxwell-Boltzmann. La particule est thermalisée.

À chaque instant t , la distribution (4.12) est une gaussienne, de moyenne

$$\langle v(t) \rangle = v_0 e^{-\gamma t} \quad (4.17)$$

et de variance

$$\sigma_v^2(t) = \frac{D}{\gamma} (1 - e^{-2\gamma t}). \quad (4.18)$$

Dans les formules (4.14) et (4.15), les moyennes sont calculées⁹ à l'aide de la distribution $f(v, t)$. Elles sont équivalentes à des moyennes d'ensemble sur les variables du bain. Les résultats (4.14) et (4.15) pour la moyenne et la variance de la vitesse de la particule brownienne sont en accord avec les résultats déduits de l'équation de Langevin en moyennant sur les variables du bain¹⁰.

⁹ Par exemple, on a $\langle v(t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v f(v, t) dv$.

¹⁰ Voir le chapitre 25.

5. Modèle de Langevin généralisé

5.1. Équation de Langevin retardée

Dans le modèle de Langevin du mouvement brownien, la fonction de réponse de la vitesse est de la particule brownienne est¹¹ :

$$\chi_{vx}(t) = \Theta(t) \frac{1}{m} e^{-\gamma t}. \quad (5.1)$$

La transformée de Fourier-Laplace de $\chi_{vx}(t)$ est l'admittance complexe¹² $\mathcal{A}(\omega) = 1/m(\gamma - i\omega)$. Cependant, une forme de la fonction de réponse telle que celle donnée par la formule (5.1) est peu physique. En effet, le frottement ne peut s'établir instantanément, et il faut pour cela un temps au moins égal au temps de collision τ_c . Physiquement, des effets de retard sont donc nécessairement présents.

Il est possible d'en tenir compte en remplaçant l'équation différentielle de Langevin pour la vitesse par l'équation intégral-différentielle

$$m \frac{dv}{dt} = -m \int_{-\infty}^t \gamma(t-t') v(t') dt' + F(t), \quad v = \frac{dx}{dt}, \quad (5.2)$$

appelée *équation de Langevin retardée* ou *généralisée*. Dans cette équation, la fonction $\gamma(t)$, nulle pour $t < 0$, est un *noyau mémoire*. C'est une fonction décroissante du temps, de largeur de l'ordre de τ_c et d'intégrale $\int_0^\infty \gamma(t) dt = \gamma$. Le terme $m \int_{-\infty}^t \gamma(t-t') v(t') dt'$ est un terme de frottement retardé, la borne inférieure de l'intégrale, prise ici égale à $-\infty$, correspondant à l'instant auquel la particule brownienne a été mise en contact avec le bain.

Comme dans le modèle de Langevin, la force de Langevin $F(t)$ agissant sur la particule brownienne est modélisée par un processus aléatoire stationnaire de moyenne nulle. Cependant, étant donné que l'on souhaite maintenant tenir compte du caractère retardé du frottement, il est cohérent de tenir compte également du temps de corrélation non nul de la force aléatoire. On suppose donc que, comme le noyau mémoire, la fonction d'autocorrélation $g(\tau) = \langle F(t)F(t+\tau) \rangle$ décroît sur un temps fini de l'ordre de τ_c . On ne fait pas, contrairement au cas du modèle de Langevin non retardé¹³, l'hypothèse $\gamma\tau_c \ll 1$.

¹¹ La force extérieure appliquée se couplant à la position de la particule, la fonction de réponse de la vitesse est désignée par $\chi_{vx}(t)$.

¹² Voir le chapitre 25.

¹³ Ce dernier modèle est appelé également *modèle de Langevin simple*, ou *sans mémoire*.

5.2. Admittance complexe

En présence d'une force extérieure appliquée $F_{\text{ext.}}(t)$, l'équation retardée du mouvement de la particule brownienne s'écrit

$$m \frac{dv}{dt} = -m \int_{-\infty}^t \gamma(t-t') v(t') dt' + F(t) + F_{\text{ext.}}(t), \quad v = \frac{dx}{dt}. \quad (5.3)$$

En moyenne, on a :

$$m \left\langle \frac{dv}{dt} \right\rangle = -m \int_{-\infty}^t \gamma(t-t') \langle v(t') \rangle dt' + F_{\text{ext.}}(t), \quad \langle v \rangle = \frac{d\langle x \rangle}{dt}. \quad (5.4)$$

Lorsque la force extérieure appliquée est harmonique, $F_{\text{ext.}}(t) = \Re e(F_0 e^{-i\omega t})$, la solution de l'équation (5.4) est, en régime stationnaire,

$$\langle v(t) \rangle = \Re e(\langle v_0 \rangle e^{-i\omega t}), \quad (5.5)$$

avec

$$\langle v_0 \rangle = \mathcal{A}(\omega) F_0, \quad (5.6)$$

où $\mathcal{A}(\omega)$ est l'admittance complexe du modèle de Langevin généralisé, donnée par

$$\mathcal{A}(\omega) = \frac{1}{m} \frac{1}{\gamma(\omega) - i\omega}. \quad (5.7)$$

Dans cette formule, $\gamma(\omega)$ désigne la transformée de Fourier-Laplace du noyau mémoire :

$$\gamma(\omega) = \int_0^{\infty} \gamma(t) e^{i\omega t} dt. \quad (5.8)$$

Plus généralement, pour une force extérieure $F_{\text{ext.}}(t)$ de transformée de Fourier $F_{\text{ext.}}(\omega)$, la solution $\langle v(t) \rangle$ de l'équation (5.4) a pour transformée de Fourier $\langle v(\omega) \rangle$, avec

$$\langle v(\omega) \rangle = \mathcal{A}(\omega) F_{\text{ext.}}(\omega). \quad (5.9)$$

5.3. Analyse harmonique : lien entre le noyau mémoire et la fonction d'autocorrélation de la force de Langevin

L'analyse harmonique est également applicable à l'équation de Langevin retardée, puisque celle-ci reste linéaire. L'instant initial ayant été repoussé à $-\infty$, la vitesse de la particule brownienne est un processus aléatoire stationnaire. La force aléatoire ainsi que la vitesse de la particule sont développables en série de Fourier. Les densités spectrales $S_F(\omega)$ et $S_v(\omega)$ de la force aléatoire et de la vitesse de la particule sont reliées par l'équation

$$S_v(\omega) = \frac{1}{m^2} \frac{1}{|\gamma(\omega) - i\omega|^2} S_F(\omega). \quad (5.10)$$

Ici encore, on peut montrer que l'admittance complexe est donnée par la formule

$$\mathcal{A}(\omega) = \frac{1}{kT} \int_0^{\infty} \langle v(t)v(0) \rangle e^{i\omega t} dt, \quad (5.11)$$

comme dans le modèle de Langevin non retardé. C'est le premier théorème de fluctuation-dissipation. Pour démontrer ce résultat, il faut, soit disposer d'un modèle microscopique d'interaction de la particule avec le bain conduisant à des expressions analytiques explicites du noyau mémoire et de la fonction d'auto-corrélation de la force aléatoire, soit appliquer la théorie de la réponse linéaire au système isolé constitué par la particule brownienne couplée avec le bain.

On déduit de l'équation (5.11)

$$\int_{-\infty}^{\infty} \langle v(t)v(0) \rangle e^{i\omega t} dt = 2kT \Re \mathcal{A}(\omega). \quad (5.12)$$

soit, d'après le théorème de Wiener-Khintchine,

$$S_v(\omega) = \frac{2kT}{m} \frac{\Re \gamma(\omega)}{|\gamma(\omega) - i\omega|^2}. \quad (5.13)$$

Il vient alors, en utilisant la relation (5.10),

$$\Re \gamma(\omega) = \frac{1}{2mkT} S_F(\omega). \quad (5.14)$$

Cette relation est l'expression, pour ce modèle, du second théorème de fluctuation-dissipation. Il en résulte, en appliquant une nouvelle fois le théorème de Wiener-Khintchine, la relation

$$g(\tau) = m kT \gamma(|\tau|). \quad (5.15)$$

La donnée du noyau mémoire spécifie donc complètement la fonction d'auto-corrélation de la force de Langevin. Il y a un lien étroit entre le temps de corrélation de la force de Langevin et le retard dans le frottement.

5.4. Un modèle analytique simple

Il peut être utile de disposer d'expressions analytiques explicites pour le noyau mémoire et la fonction d'autocorrélation de la force aléatoire. On peut prendre par exemple un noyau mémoire décroissant exponentiellement :

$$\gamma(t) = \gamma \omega_c \Theta(t) e^{-\omega_c t}. \quad (5.16)$$

La fonction d'autocorrélation de la force aléatoire est alors¹⁴, d'après la formule (5.15),

$$g(\tau) = m k T \gamma \omega_c e^{-\omega_c |\tau|}. \quad (5.17)$$

Dans la limite $\omega_c \rightarrow \infty$, on retrouve, comme il se doit, la limite de l'équation de Langevin non retardée, avec une force aléatoire corrélée en fonction delta, c'est-à-dire un bruit blanc.

On déduit de la formule (5.16) les expressions des transformées de Fourier-Laplace du noyau mémoire,

$$\gamma(\omega) = \gamma \frac{\omega_c}{\omega_c - i\omega}, \quad (5.18)$$

et de l'admittance complexe,

$$\mathcal{A}(\omega) = \frac{1}{m} \frac{1}{\gamma \frac{\omega_c}{\omega_c - i\omega} - i\omega}. \quad (5.19)$$

Les pôles de $\mathcal{A}(\omega)$ donnent accès aux temps caractéristiques de la relaxation de la vitesse à partir d'un état initial bien défini. Ces temps sont intermédiaires entre $\tau_c = \omega_c^{-1}$ et $T_R = \gamma^{-1}$. Comme on ne fait plus l'hypothèse $\gamma\tau_c \ll 1$, il n'y a plus séparation nette des échelles de temps entre la vitesse de la particule brownienne et la force aléatoire, contrairement au cas du modèle de Langevin non retardé.

6. Quelques remarques sur les processus de Markov

Le mouvement brownien d'une particule libre, tel qu'il est décrit par le modèle de Langevin non retardé, fait intervenir la notion de processus de Markov. On distingue clairement une variable lente, la vitesse de la particule brownienne, et une variable rapide, la force aléatoire. La vitesse de la particule brownienne peut être considérée comme un processus de Markov. Corrélativement, la fonction de distribution des vitesses obéit à une équation de Fokker-Planck. Ce modèle est bien adapté au cas du mouvement brownien *stricto sensu*, dans lequel la masse de la particule brownienne est beaucoup plus grande que celle des molécules du fluide environnant.

6.1. Limite visqueuse du modèle de Langevin

Dans la limite visqueuse où l'on néglige l'inertie de la particule brownienne¹⁵, la position de celle-ci vérifie l'équation différentielle du premier ordre

$$m\gamma \frac{dx}{dt} = F(t). \quad (6.1)$$

¹⁴ Des expressions de ce type peuvent se justifier dans le cadre de certains modèles microscopiques d'interaction de la particule avec le bain.

¹⁵ Voir le chapitre 25.

Dans la mesure où la fonction d'autocorrélation de la force aléatoire peut être assimilée à une fonction de Dirac $g(\tau) = 2Dm^2\delta(\tau)$, la position $x(t)$ de la particule brownienne, telle qu'elle est décrite par l'équation (6.1), peut être considérée comme un processus de Markov. La densité de probabilité $p(x, t)$ obéit à une équation de type Fokker-Planck, appelée *équation de Smoluchowski*, et qui n'est autre que l'équation de diffusion

$$\frac{\partial p(x, t)}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 p(x, t)}{\partial x^2}, \quad D_x = \frac{D}{\gamma^2}. \quad (6.2)$$

La solution fondamentale¹⁶ de l'équation (6.2) est une gaussienne de variance $\sigma_x^2(t) = 2D_x t$:

$$p(x, t) = (4\pi D_x t)^{-1/2} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_x t}\right), \quad t > 0. \quad (6.3)$$

En d'autres termes, le *front de diffusion* est gaussien.

6.2. Modèle de Langevin généralisé

Dans le modèle de Langevin généralisé, contrairement au modèle de Langevin non retardé, on ne fait pas l'hypothèse $\gamma\tau_c \ll 1$: il n'y a pas séparation stricte des échelles de temps. Clairement alors, la vitesse $v(t)$ de la particule brownienne ne peut pas être considérée, même approximativement, comme un processus de Markov : l'évolution de la vitesse à partir de l'instant t dépend en effet de la vitesse aux instants antérieurs à t , comme le montre bien l'équation du mouvement retardée (5.2). On ne peut pas, dans ce cas, écrire une équation de Fokker-Planck pour la fonction de distribution des vitesses $f(v, t)$.

6.3. Mouvement brownien d'une particule dans un potentiel

Le mouvement brownien d'une particule libre présente un caractère très particulier, en raison de l'absence de potentiel. Même en présence d'une force aléatoire corrélée en fonction delta, le mouvement brownien d'une particule dans un potentiel dépendant de la position ne peut pas être décrit par un processus de Markov à une dimension, c'est-à-dire correspondant à un seul processus aléatoire qui serait la vitesse de la particule.

Considérons à titre d'exemple le mouvement brownien d'une particule dans un potentiel harmonique, décrit par l'équation

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + m\gamma \frac{dx}{dt} + m\omega_0^2 x = F(t), \quad (6.4)$$

où $F(t)$ est la force de Langevin. L'équation (6.4) étant une équation différentielle du second ordre pour la fonction $x(t)$, ni la position $x(t)$ ni la vitesse $v(t) =$

¹⁶ C'est la solution correspondant à la condition initiale $p(x, t = 0) = \delta(x)$.

$dx(t)/dt$ ne sont des processus de Markov. En revanche, si la force aléatoire est corrélée en fonction delta, le processus à deux dimensions $\{x(t), v(t)\}$ est markovien. On peut en effet le décrire par un ensemble de deux équations différentielles du premier ordre,

$$\begin{cases} \frac{dx(t)}{dt} = v(t), \\ m \frac{dv(t)}{dt} + m\gamma v(t) + m\omega_0^2 x(t) = F(t). \end{cases} \quad (6.5)$$

La fonction de distribution conjointe $f(x, v, t)$ obéit à une équation de Fokker-Planck.

6.4. Projection

De manière générale, lorsqu'un processus n'est pas un processus de Markov, on peut le considérer comme une "projection" d'un processus de Markov plus complexe (c'est-à-dire à un nombre plus grand de dimensions), en introduisant dans la description des variables supplémentaires appropriées. Clairement, cette procédure n'a d'intérêt pratique que si ces autres variables sont en nombre réduit. Dans le premier exemple ci-dessus (modèle de Langevin généralisé), il faudrait prendre en compte tous les degrés de liberté des molécules du bain pour avoir une description markovienne ! En revanche, dans le second exemple (mouvement brownien d'un oscillateur harmonique), il suffit de considérer les deux variables $x(t)$ et $v(t)$ pour se ramener à un processus de Markov à deux dimensions. Ceci permet une résolution simple de ce problème, notamment dans le cas où la force de Langevin est gaussienne.

Bibliographie

P.M. CHAIKIN and T.C. LUBENSKY, *Principles of condensed matter physics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.

C. COHEN-TANNOUJJI, *Cours du Collège de France*, non publié, 1977-1978.

M. DOI and S.F. EDWARDS, *The theory of polymer dynamics*, Clarendon Press, Oxford, 1986.

W. FELLER, *Probability theory and mathematical statistics*, Vol. 1, Wiley, New-York, 1963.

W. FELLER, *An introduction to probability theory and its applications*, Vol. 2, Wiley, New-York, 1966.

C.W. GARDINER, *Handbook of stochastic methods*, Second edition, Springer-Verlag, Berlin, 1985.

N.G. VAN KAMPEN, *Stochastic processes in physics and chemistry*, Second edition, North-Holland, Amsterdam, 1992.

R. KUBO, M. TODA and N. HASHITSUME, *Statistical physics II : nonequilibrium statistical mechanics*, Second edition, Springer-Verlag, Berlin, 1991.

L. MANDEL and E. WOLF, *Optical coherence and quantum optics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.

P. NOZIÈRES, *Cours du Collège de France*, non publié, 1993–1994.

A. PAPOULIS, *Probability, random variables, and stochastic processes*, McGraw-Hill, Singapour, 1984.

F. REIF, *Fundamentals of statistical and thermal physics*, McGraw Hill, Singapour, 1965.

G.E. UHLENBECK and L.S. ORNSTEIN, *On the theory of the Brownian motion*, Phys. Rev. **36**, 823 (1930) ; reproduit dans *Selected papers on noise and stochastic processes* (N. WAX editor), Dover Publications, New York, 1954.