

PHYSIQUE

Noëlle POTTIER

# Physique statistique hors d'équilibre

Processus irréversibles linéaires



SAVOIRS ACTUELS

CNRS ÉDITIONS

  
EDP  
SCIENCES

Noëlle Pottier

*Professeur à l'Université Paris Diderot-Paris 7*

**Physique statistique  
hors d'équilibre**

**Processus irréversibles linéaires**

**S A V O I R S    A C T U E L S**

**EDP Sciences/CNRS ÉDITIONS**

*Illustration de couverture* : trajectoire brownienne diffusive d'une bille micro-métrique dans un verre colloïdal (B. Abou and F. Gallet, *Phys. Rev. Lett.* 93, 160603 (2004)).

Imprimé en France

© 2007, **EDP Sciences**, 17, avenue du Hoggar, BP 112, Parc d'activités de Courtabœuf, 91944 Les Ulis Cedex A

et

**CNRS ÉDITIONS**, 15, rue Malebranche, 75005 Paris.

Tous droits de traduction, d'adaptation et de reproduction par tous procédés réservés pour tous pays. Toute reproduction ou représentation intégrale ou partielle, par quelque procédé que ce soit, des pages publiées dans le présent ouvrage, faite sans l'autorisation de l'éditeur est illicite et constitue une contrefaçon. Seules sont autorisées, d'une part, les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective, et d'autre part, les courtes citations justifiées par le caractère scientifique ou d'information de l'œuvre dans laquelle elles sont incorporées (art. L. 122-4, L. 122-5 et L. 335-2 du Code de la propriété intellectuelle). Des photocopies payantes peuvent être réalisées avec l'accord de l'éditeur. S'adresser au : Centre français d'exploitation du droit de copie, 3, rue Hautefeuille, 75006 Paris. Tél. : 01 43 26 95 35.

**ISBN** EDP Sciences 978-2-86883-934-3

**ISBN** CNRS ÉDITIONS 978-2-271-06548-3

# Avant-propos

Ce livre est issu des notes d'un cours enseigné de 1992 à 2000 au DEA de Physique des Solides de Paris/Orsay. Les compléments de chapitre proviennent, pour la plupart, des travaux dirigés et des problèmes associés.

Les sujets traités dans cet ouvrage relèvent du champ, extrêmement vaste, de la physique statistique hors d'équilibre. On rencontre, dans tous les domaines de la physique, une très grande variété de situations et de phénomènes impliquant des systèmes qui ne sont pas en équilibre thermodynamique, et ceci à toutes les échelles. L'une des difficultés de la physique statistique de ces systèmes réside dans le fait que, contrairement à l'équilibre où l'on dispose d'une approche unifiée permettant d'expliquer les propriétés macroscopiques de la matière à partir des interactions microscopiques (J.W. Gibbs), hors de l'équilibre l'on ne dispose à ce propos que d'un nombre limité de résultats de portée générale. Les approches utilisées pour décrire le passage du microscopique au macroscopique dans le cas des systèmes hors d'équilibre sont diverses, et peuvent dépendre du système particulier étudié. Il est cependant possible de classer ces approches en deux grands groupes, mettant en œuvre, pour l'un, des équations cinétiques (L. Boltzmann), et, pour l'autre, la théorie de la réponse linéaire (R. Kubo). En dépit de leur diversité, ces méthodes ont en commun plusieurs points fondamentaux essentiels sur lesquels elles s'appuient.

L'une des ambitions de ce livre est de dégager, à propos de différents systèmes physiques, quelques idées centrales communes à ces différentes approches. Eu égard à l'immensité du sujet, ne sont traitées ici que des situations proches de l'équilibre, dans lesquelles les processus irréversibles mis en jeu peuvent être qualifiés de linéaires.

Bien qu'extrêmement variés, les phénomènes hors d'équilibre font apparaître de façon très générale le rôle essentiel joué par l'existence au sein des systèmes étudiés d'échelles de temps bien séparées. La plupart d'entre elles, très courtes, sont associées aux degrés de liberté microscopiques, tandis que d'autres, en petit nombre et beaucoup plus longues, sont macroscopiques et caractérisent les variables lentes. Le livre s'attache notamment à mettre en évidence, à propos de chacune des approches mises en œuvre, l'importance du rôle joué par la séparation des échelles de temps.

Une propriété centrale commune, dans le cadre linéaire, aux différentes approches, est le théorème de fluctuation-dissipation, qui exprime la relation entre la réponse d'un système dans une situation faiblement hors d'équilibre et les fluctuations à l'équilibre des variables dynamiques concernées. Ce résultat constitue le noyau central commun aux différentes méthodes de physique statistique hors d'équilibre dans le domaine linéaire.

Les éléments prérequis pour aborder cet ouvrage sont assez limités. Il est cependant nécessaire de maîtriser les connaissances de base de mécanique quantique et de physique statistique à l'équilibre. En ce qui concerne les techniques mathématiques mises en œuvre, elles sont standard. De façon générale, les notions nécessaires à la compréhension de chaque chapitre sont fournies dans celui-ci ou l'ont été dans les chapitres précédents, et les calculs sont exposés en détail. À la fin de chacun des chapitres est proposée une liste d'ouvrages de référence sur le sujet traité (classés par ordre alphabétique), complétée, chaque fois que possible, par une liste d'articles originaux (classés par ordre chronologique).

L'organisation générale de l'ouvrage est décrite brièvement ci-dessous.

### **Notions de base**

En physique statistique, chaque variable macroscopique est une moyenne statistique des quantités microscopiques correspondantes. Les notions de moyenne et de fluctuations (et, plus généralement, les définitions et les résultats dont il est utile de disposer à propos des variables aléatoires et des processus aléatoires) sont rassemblées dans le chapitre 1. Les résultats les plus importants en vue de l'étude des fluctuations sont, d'une part, le théorème de la limite centrale qui fonde le rôle central en physique des lois gaussiennes, et, d'autre part, le théorème de Wiener-Khinchine qui relie la fonction d'autocorrélation et la densité spectrale d'un processus aléatoire stationnaire.

### **La thermodynamique des processus irréversibles**

Le chapitre 2 est consacré à la thermodynamique des processus irréversibles. L'une des caractéristiques macroscopiques des systèmes hors d'équilibre est en effet d'être le siège de processus irréversibles, tels que les phénomènes de transport ou les processus de relaxation. Ces processus ont un caractère dissipatif, ce qui signifie que les systèmes au sein desquels ils se produisent perdent de l'énergie (celle-ci est transférée à l'environnement du système et ne revient jamais vers ce dernier). Un système hors d'équilibre est le siège d'une production d'entropie strictement positive. Dans le cas des systèmes localement à l'équilibre, il est possible, en s'appuyant sur les variables lentes et la production d'entropie, d'étendre la thermodynamique (limitée originellement à l'étude des états d'équilibre) à la description des processus irréversibles.

C'est pour des systèmes proches de l'équilibre que cette théorie est le plus solidement établie. Les phénomènes de transport obéissent alors à des lois phénoménologiques linéaires. La thermodynamique des processus irréversibles permet d'établir certaines propriétés des coefficients de transport, parmi lesquelles des relations de symétrie ou d'antisymétrie entre coefficients cinétiques

(L. Onsager), ainsi que la relation d'Einstein entre mobilité et coefficient de diffusion, qui constitue la toute première formulation du théorème de fluctuation-dissipation.

## Introduction à la physique statistique hors d'équilibre

Si elle permet d'établir certaines propriétés des coefficients de transport, la thermodynamique des processus irréversibles ne fournit en revanche aucun moyen de les calculer explicitement.

Pour cela, il est nécessaire de partir d'une description microscopique des systèmes hors d'équilibre, et de faire le lien entre cette description et les propriétés observées à l'échelle macroscopique. Les chapitres 3 et 4 constituent une introduction à cette démarche. Y sont présentés les principaux outils de la physique statistique des systèmes hors d'équilibre classiques et quantiques, notamment les équations d'évolution de la fonction de distribution et de l'opérateur densité.

## Les approches cinétiques

Les chapitres 5 à 9 sont consacrés à la description des phénomènes de transport par des équations cinétiques irréversibles, principalement l'équation de Boltzmann.

On commence, dans le chapitre 5, par s'intéresser au gaz parfait classique de molécules effectuant des collisions binaires (historiquement le premier système à avoir été étudié au moyen d'une équation cinétique). L'approche cinétique repose dans ce cas sur l'hypothèse du chaos moléculaire, c'est-à-dire d'absence de corrélations entre les vitesses de deux molécules qui vont entrer en collision. Cette hypothèse conduit à l'équation de Boltzmann pour la fonction de distribution.

Dans le chapitre 6, on montre comment l'équation de Boltzmann permet, moyennant des approximations convenables, de déterminer les coefficients de transport du gaz. Dans le chapitre 7, on établit les équations de l'hydrodynamique à partir de l'équation de Boltzmann. Le chapitre 8 est consacré aux applications de l'équation de Boltzmann en physique des solides, où elle est largement utilisée pour déterminer les coefficients de transport dans les semi-conducteurs et les métaux (théorie semi-classique du transport de Bloch-Boltzmann).

De façon générale, la validité des approches cinétiques repose sur l'existence au sein du système étudié de deux échelles de temps bien séparées. Dans le contexte des gaz dilués, l'échelle de temps courte est la durée d'une collision, tandis que l'échelle de temps longue est l'intervalle de temps moyen séparant deux collisions successives d'une molécule donnée. Dans le chapitre 9, on étend ce type d'approche aux systèmes dans lesquels les interactions peuvent être considérées comme locales et instantanées. L'évolution hors d'équilibre de

ces systèmes peut, moyennant des hypothèses de décorrélation analogues à l'hypothèse du chaos moléculaire, être décrite par des équations cinétiques irréversibles, génériquement appelées équations maîtresses.

### **Le mouvement brownien**

Les chapitres 10 et 11 traitent du mouvement brownien, c'est-à-dire du mouvement erratique d'une particule immergée au sein d'un fluide de molécules plus légères.

Il s'agit de l'un des problèmes paradigmatiques de la physique statistique hors d'équilibre. L'étude du mouvement brownien est généralement abordée au moyen de l'équation de Langevin, qui décrit l'évolution de la vitesse de la particule sur des intervalles de temps intermédiaires entre une échelle de temps courte, le temps de corrélation de la force aléatoire s'exerçant sur la particule brownienne, et une échelle de temps longue, le temps de relaxation de sa vitesse moyenne. On retrouve dans ce cadre la relation d'Einstein entre mobilité et coefficient de diffusion.

La théorie du mouvement brownien joue un rôle d'autant plus important que la particule brownienne peut ne pas être une véritable particule, mais la représentation d'une propriété collective d'un système macroscopique.

On présente également un modèle microscopique du mouvement brownien d'une particule couplée à un bain, ce dernier étant constitué par un ensemble infini d'oscillateurs harmoniques en équilibre thermique. Ce modèle est très utilisé pour décrire la dynamique dissipative de différents systèmes classiques ou quantiques (A.O. Caldeira et A.J. Leggett).

### **La théorie de la réponse linéaire**

La théorie de la réponse linéaire (R. Kubo) est développée dans les chapitres 12 à 14.

Si l'on se limite à des systèmes proches de l'équilibre, les quantités physiques observées s'écartent faiblement de leurs valeurs d'équilibre, et l'on attend des écarts linéaires par rapport aux perturbations ayant entraîné le système hors de l'équilibre. La théorie de la réponse linéaire précise la relation entre les fonctions de réponse linéaire et les fluctuations à l'équilibre des variables dynamiques concernées. Une fois admise l'hypothèse de linéarité, cette théorie est générale.

Pour commencer, les notions de fonctions de réponse linéaire, d'une part, et de fonctions de corrélation à l'équilibre, d'autre part, sont présentées dans le chapitre 12. La théorie générale de la réponse linéaire précisant le lien entre ces deux types de quantités est développée dans les chapitres 13 et 14, ce dernier chapitre étant centré sur le théorème de fluctuation-dissipation.

Les fonctions de corrélation à l'équilibre jouent ainsi en physique statistique hors d'équilibre un rôle central. Beaucoup de propriétés de systèmes hors

d'équilibre, par exemple les coefficients de transport des lois phénoménologiques linéaires, sont déterminées par des fonctions de corrélation temporelles à l'équilibre. Ces fonctions fournissent aussi un moyen utile d'interpréter de nombreuses expériences de diffusion de rayonnements ou de particules.

### **Coefficients de transport**

Dans les chapitres 15 et 16, on montre comment la théorie de la réponse linéaire permet d'obtenir des expressions microscopiques des coefficients de transport en termes des fonctions de corrélation à l'équilibre des courants appropriés. Ces expressions constituent les formules de Green-Kubo.

Dans le chapitre 15, on établit l'expression microscopique des composantes du tenseur de conductivité électrique en termes des fonctions de corrélation des composantes correspondantes du courant électrique. Dans le cas homogène, on en déduit la partie réelle de la conductivité d'un gaz d'électrons sans interactions en termes de fonctions de corrélation de courants à une particule (formule de Kubo-Greenwood). Les corrections par rapport à la conductivité semi-classique déduite de l'équation de Boltzmann sont dues à des effets d'interférences quantiques. On discute aussi brièvement l'approche de Landauer de la conductance des systèmes mésoscopiques et du phénomène de localisation à une dimension.

Le chapitre 16 traite des coefficients de transport thermiques tels que la conductivité thermique ou le coefficient de diffusion, qui ne peuvent pas être calculés directement à partir de la théorie de Kubo, ainsi que de la façon dont on peut les déterminer par différentes expériences (par exemple de diffusion de la lumière).

Pour conclure cet avant-propos, je voudrais souligner le fait que ce travail n'a pas été celui d'une seule personne, mais qu'il est le fruit d'un enseignement effectué en équipe. Je souhaite donc en premier lieu remercier Jean Klein, Sylvie Rousset et Frédéric Bernardot, avec qui j'ai collaboré étroitement pendant plusieurs années dans le cadre de cet enseignement au DEA de Physique des Solides. Je suis en outre très reconnaissante à Frédéric Bernardot pour sa relecture attentive de nombreux chapitres de ce livre, ainsi que pour ses remarques précises et judicieuses.

Mes remerciements vont aussi aux nombreux étudiants et lecteurs des notes de cours, qui, par leurs remarques, ont contribué à l'amélioration de cet ouvrage.

Ils s'adressent enfin à Michèle Leduc, directrice de la collection « Savoirs actuels », dont l'encouragement constant, qui a été pour moi précieux, a permis l'aboutissement de ce projet.



# Table des matières

## Chapitre 1

<b>Variables aléatoires et processus aléatoires</b> . . . . .	1
1 Variables aléatoires, moments et fonction caractéristique . . . . .	2
2 Distributions à plusieurs variables . . . . .	4
3 Addition de variables aléatoires . . . . .	7
4 Distributions gaussiennes . . . . .	8
5 Théorème de la limite centrale . . . . .	10
6 Processus aléatoires . . . . .	13
7 Stationnarité et ergodicité . . . . .	16
8 Les processus aléatoires en physique : l'exemple du mouvement brownien . . . . .	17
9 Analyse harmonique des processus aléatoires stationnaires . . . . .	18
10 Théorème de Wiener-Khintchine . . . . .	21

## Appendice du chapitre 1

Autre démonstration du théorème de Wiener-Khintchine . . . . .	25
Bibliographie . . . . .	27
Références . . . . .	27

## Chapitre 2

<b>Thermodynamique linéaire des processus irréversibles</b> . . . . .	29
1 Quelques rappels de thermodynamique à l'équilibre . . . . .	30
2 Description des processus irréversibles : affinités et flux . . . . .	31
3 L'hypothèse de l'équilibre local . . . . .	34
4 Affinités et flux dans un milieu continu en équilibre local . . . . .	36
5 Réponse linéaire . . . . .	40
6 Quelques exemples simples de coefficients de transport . . . . .	41
7 Principe de Curie . . . . .	46
8 Relations de réciprocité . . . . .	47
9 Justification des relations de réciprocité . . . . .	49
10 Théorème du minimum de la production d'entropie . . . . .	52
Bibliographie . . . . .	54
Références . . . . .	54

**Complément 2.A**

<b>Fluctuations thermodynamiques</b> .....	55
1 Les fluctuations .....	55
2 Conséquences du principe de maximum de l'entropie .....	56
3 Probabilité d'une fluctuation : formule d'Einstein .....	57
4 Fluctuations à l'équilibre dans un fluide de $N$ molécules .....	58
Bibliographie .....	62
Références .....	62

**Complément 2.B**

<b>Effets thermoélectriques</b> .....	63
1 Introduction .....	63
2 Flux de particules et flux de chaleur. Source d'entropie .....	64
3 Conduction électrique isotherme .....	65
4 Conduction thermique en circuit ouvert .....	66
5 Effet Seebeck .....	66
6 Effet Peltier .....	68
7 Effet Thomson .....	69
8 Illustration du théorème du minimum de la production d'entropie ..	70
Bibliographie .....	72

**Complément 2.C**

<b>Thermodiffusion dans un mélange fluide</b> .....	73
1 Introduction .....	73
2 Flux diffusifs dans un mélange binaire .....	73
3 Source d'entropie .....	74
4 Relations linéaires entre les flux et les affinités .....	75
5 Effet Soret. Effet Dufour .....	77
Bibliographie .....	78
Références .....	78

**Chapitre 3**

<b>Description statistique des systèmes hors d'équilibre</b> .....	79
1 Fonction de distribution dans l'espace des phases .....	80
2 Opérateur densité .....	84
3 Systèmes à l'équilibre .....	87
4 Évolution des variables macroscopiques : cas classique .....	89
5 Évolution des variables macroscopiques : cas quantique .....	91
Bibliographie .....	93
Références .....	93

**Chapitre 4**

<b>Systèmes classiques. Fonctions de distribution réduites</b> .....	95
1 Systèmes de particules classiques avec des interactions de paire . . .	96
2 Équation de Liouville .....	97

3 Fonctions de distribution réduites. Hiérarchie BBGKY . . . . .	99
4 Équation de Vlasov . . . . .	103
5 Invariance de jauge . . . . .	104
<b>Appendices du chapitre 4</b>	
A1 Potentiels d'interaction de paire . . . . .	106
A2 Équations de Hamilton d'une particule chargée . . . . .	107
A3 Invariance de jauge de l'équation de Liouville . . . . .	109
Bibliographie . . . . .	111
Références . . . . .	111
<b>Chapitre 5</b>	
<b>Équation de Boltzmann</b> . . . . .	113
1 Description statistique des gaz classiques dilués . . . . .	114
2 Échelles de temps et de longueur . . . . .	115
3 Notations et définitions . . . . .	116
4 Évolution de la fonction de distribution . . . . .	117
5 Les collisions binaires . . . . .	119
6 L'équation de Boltzmann . . . . .	121
7 Irréversibilité . . . . .	125
8 Théorème $H$ . . . . .	126
9 Distributions d'équilibre . . . . .	129
10 Équilibre global . . . . .	130
11 Équilibre local . . . . .	132
Bibliographie . . . . .	134
Références . . . . .	134
<b>Complément 5.A</b>	
<b>Gaz de Lorentz</b> . . . . .	136
1 Gaz en présence de centres diffuseurs fixes . . . . .	136
2 Échelles de temps . . . . .	136
3 Les collisions sur les diffuseurs fixes . . . . .	137
4 L'équation cinétique du gaz de Lorentz . . . . .	137
Bibliographie . . . . .	141
Références . . . . .	141
<b>Complément 5.B</b>	
<b>Les paradoxes de l'irréversibilité</b> . . . . .	142
1 Les paradoxes . . . . .	142
2 Paradoxe du renversement du temps . . . . .	142
3 Paradoxe de la récurrence . . . . .	143
Bibliographie . . . . .	145
Références . . . . .	145

**Chapitre 6**

<b>Coefficients de transport</b> . . . . .	147
1 Approximation du temps de relaxation . . . . .	148
2 Linéarisation par rapport aux perturbations extérieures . . . . .	150
3 Coefficients cinétiques . . . . .	151
4 Conductivité électrique . . . . .	154
5 Coefficient de diffusion . . . . .	157
Bibliographie . . . . .	160
Références . . . . .	160

**Complément 6.A**

<b>Amortissement de Landau</b> . . . . .	161
1 Plasma faiblement couplé . . . . .	161
2 Les équations de Vlasov pour un plasma sans collisions . . . . .	161
3 Conductivité et permittivité diélectrique d'un plasma sans collisions . . . . .	164
4 Ondes longitudinales dans un plasma maxwellien . . . . .	168
Bibliographie . . . . .	171

**Chapitre 7**

<b>De l'équation de Boltzmann aux équations hydrodynamiques</b> . . . . .	173
1 Régime hydrodynamique . . . . .	174
2 Équations de bilan local . . . . .	176
3 Développement de Chapman-Enskog . . . . .	180
4 Approximation d'ordre zéro . . . . .	182
5 Approximation d'ordre un . . . . .	184

**Appendices du chapitre 7**

A1 Propriété de l'intégrale de collision . . . . .	189
A2 Loi de Newton. Coefficient de viscosité . . . . .	190
Bibliographie . . . . .	194

**Chapitre 8**

<b>Théorie de Bloch-Boltzmann du transport électronique</b> . . . . .	195
1 Équation de Boltzmann pour le gaz d'électrons . . . . .	196
2 L'intégrale de collision de l'équation de Boltzmann . . . . .	198
3 L'équilibre détaillé . . . . .	202
4 Approximation du temps de relaxation. Linéarisation . . . . .	203
5 Conductivité électrique . . . . .	204
6 Transport semi-classique en présence de champ magnétique . . . . .	207
7 Limites de validité de la théorie de Bloch-Boltzmann . . . . .	213
Bibliographie . . . . .	215
Références . . . . .	215

**Complément 8.A**

<b>Processus de collision</b> . . . . .	216
1 Introduction . . . . .	216

2 Diffusion des électrons par les impuretés . . . . .	216
3 Diffusion des électrons par les phonons . . . . .	223
Bibliographie . . . . .	227
Références . . . . .	227

### Complément 8.B

<b>Coefficients thermoélectriques</b> . . . . .	228
1 Flux de particules et flux de chaleur . . . . .	228
2 Expression générale des coefficients cinétiques . . . . .	229
3 Conductivité thermique . . . . .	229
4 Coefficient Seebeck. Coefficient Peltier . . . . .	231
Bibliographie . . . . .	233

### Chapitre 9

<b>Équations maîtresses</b> . . . . .	235
1 Processus de Markov. Équation de Chapman-Kolmogorov . . . . .	236
2 Équation maîtresse pour un processus aléatoire markovien . . . . .	239
3 Équation maîtresse de Pauli . . . . .	242
4 Équation maîtresse généralisée . . . . .	245
5 De l'équation maîtresse généralisée à l'équation maîtresse de Pauli . . . . .	246
6 Discussion . . . . .	248
Bibliographie . . . . .	251
Références . . . . .	251

### Chapitre 10

<b>Mouvement brownien. Modèle de Langevin</b> . . . . .	253
1 Modèle de Langevin . . . . .	254
2 Réponse et relaxation . . . . .	256
3 Fluctuations de vitesse à l'équilibre . . . . .	262
4 Analyse harmonique du modèle de Langevin . . . . .	265
5 Échelles de temps . . . . .	268
Bibliographie . . . . .	270
Références . . . . .	270

### Complément 10.A

<b>Modèle de Langevin généralisé</b> . . . . .	272
1 Équation de Langevin généralisée . . . . .	272
2 Admittance complexe . . . . .	274
3 Analyse harmonique du modèle de Langevin généralisé . . . . .	275
4 Un modèle analytique . . . . .	276
Bibliographie . . . . .	278
Références . . . . .	278

<b>Complément 10.B</b>	
<b>Mouvement brownien dans un bain d'oscillateurs</b> . . . . .	279
1 Modèle de Caldeira et Leggett . . . . .	279
2 Dynamique de la particule libre ohmique . . . . .	285
3 Équation de Langevin quantique . . . . .	286
Bibliographie . . . . .	288
Références . . . . .	288
<b>Complément 10.C</b>	
<b>Théorème de Nyquist</b> . . . . .	289
1 Bruit thermique dans un circuit électrique . . . . .	289
2 Théorème de Nyquist . . . . .	289
Bibliographie . . . . .	294
Références . . . . .	294
<b>Chapitre 11</b>	
<b>Mouvement brownien. Équation de Fokker-Planck</b> . . . . .	295
1 Évolution de la fonction de distribution de la vitesse . . . . .	296
2 Développement de Kramers-Moyal . . . . .	298
3 Équation de Fokker-Planck . . . . .	301
4 Mouvement brownien et processus de Markov . . . . .	304
Bibliographie . . . . .	307
Références . . . . .	307
<b>Complément 11.A</b>	
<b>Marche au hasard</b> . . . . .	309
1 Le marcheur ivre . . . . .	309
2 Diffusion du marcheur ivre sur un réseau . . . . .	310
3 Équation de diffusion . . . . .	311
Bibliographie . . . . .	313
Références . . . . .	313
<b>Complément 11.B</b>	
<b>Mouvement brownien. Processus gaussiens</b> . . . . .	314
1 Analyse harmonique des processus gaussiens stationnaires . . . . .	314
2 Processus stationnaires gaussiens et markoviens . . . . .	315
3 Application au mouvement brownien . . . . .	318
Bibliographie . . . . .	320
Références . . . . .	320
<b>Chapitre 12</b>	
<b>Réponses linéaires. Corrélations à l'équilibre</b> . . . . .	321
1 Fonctions de réponse linéaire . . . . .	322
2 Susceptibilités généralisées . . . . .	323
3 Relations de Kramers-Kronig . . . . .	326

4 Dissipation . . . . .	327
5 Phénomènes non uniformes . . . . .	328
6 Fonctions de corrélation à l'équilibre . . . . .	330
7 Propriétés des fonctions d'autocorrélation à l'équilibre . . . . .	335
<b>Appendice du chapitre 12</b>	
Autre démonstration des relations de Kramers-Kronig . . . . .	340
Bibliographie . . . . .	342
Références . . . . .	342
<b>Complément 12.A</b>	
<b>Réponse linéaire d'un oscillateur amorti . . . . .</b>	
1 Intérêt général de l'étude de l'oscillateur amorti . . . . .	343
2 Oscillateur harmonique non amorti . . . . .	343
3 Oscillateur amorti par frottement visqueux . . . . .	344
4 Susceptibilité généralisée . . . . .	346
5 Fonction de réponse du déplacement . . . . .	348
Bibliographie . . . . .	349
<b>Complément 12.B</b>	
<b>Polarisation électronique . . . . .</b>	
1 Modèle semi-classique . . . . .	350
2 Fonction de réponse de la polarisation . . . . .	351
3 Susceptibilité généralisée . . . . .	352
4 Comparaison avec le modèle de Lorentz . . . . .	353
Bibliographie . . . . .	355
<b>Complément 12.C</b>	
<b>Exemples de facteurs de structure dynamiques . . . . .</b>	
1 Les exemples . . . . .	356
2 Atome libre . . . . .	356
3 Atome dans un potentiel harmonique . . . . .	358
Bibliographie . . . . .	361
<b>Chapitre 13</b>	
<b>Théorie générale de la réponse linéaire . . . . .</b>	
1 Objet de la théorie de la réponse linéaire . . . . .	364
2 Évolution au premier ordre de l'opérateur densité . . . . .	364
3 Fonction de réponse linéaire . . . . .	367
4 Relation avec la fonction de corrélation canonique . . . . .	370
5 Susceptibilité généralisée . . . . .	371
6 Fonction spectrale . . . . .	373
7 Relaxation . . . . .	375
8 Symétries des fonctions de réponse et de corrélation . . . . .	380
9 Phénomènes non uniformes . . . . .	383

<b>Appendices du chapitre 13</b>	
A1 Réponse linéaire classique . . . . .	384
A2 Susceptibilité statique d'un système isolé et susceptibilité isotherme . . . . .	386
Bibliographie . . . . .	390
Références . . . . .	390
<b>Complément 13.A</b>	
<b>Relaxation diélectrique</b> . . . . .	391
1 Constante diélectrique et polarisabilité . . . . .	391
2 Mécanismes microscopiques de polarisation . . . . .	394
3 Théorie de Debye de la relaxation diélectrique . . . . .	395
4 Modèle microscopique de la polarisation orientationnelle . . . . .	397
Bibliographie . . . . .	402
Références . . . . .	402
<b>Complément 13.B</b>	
<b>Résonance magnétique</b> . . . . .	403
1 Formulation du problème . . . . .	403
2 Théorie phénoménologique . . . . .	404
3 Modèle microscopique . . . . .	408
Bibliographie . . . . .	413
<b>Chapitre 14</b>	
<b>Théorème de fluctuation-dissipation</b> . . . . .	415
1 Dissipation . . . . .	416
2 Fluctuations à l'équilibre . . . . .	419
3 Théorème de fluctuation-dissipation . . . . .	421
4 Positivité de $\omega\chi''_{AA}(\omega)$ . Susceptibilité statique . . . . .	425
5 Règles de somme . . . . .	427
Bibliographie . . . . .	431
Références . . . . .	431
<b>Complément 14.A</b>	
<b>Dynamique dissipative d'un oscillateur harmonique</b> . . . . .	433
1 Oscillateur couplé à un bain thermique . . . . .	433
2 Dynamique de l'oscillateur non couplé . . . . .	433
3 Fonctions de réponse et susceptibilités d'un oscillateur couplé à un bain . . . . .	436
4 Analyse de $\chi_{xx}(\omega)$ . . . . .	439
5 Dynamique de l'oscillateur faiblement couplé . . . . .	445
Bibliographie . . . . .	447
Références . . . . .	447

**Chapitre 15**

<b>Théorie quantique du transport électronique</b> .....	449
1 Formule de Kubo-Nakano .....	450
2 Formule de Kubo-Greenwood .....	453
3 Conductivité d'un gaz d'électrons en présence d'impuretés .....	457
Bibliographie .....	461
Références .....	461

**Complément 15.A**

<b>Conductivité d'un métal faiblement désordonné</b> .....	463
1 Introduction .....	463
2 Formule de Kubo-Greenwood .....	463
3 Conductivité d'un système macroscopique .....	466
4 Conductance d'un système mésoscopique : approche de Landauer .	468
5 Addition en série de résistances quantiques. Localisation .....	470
Bibliographie .....	475
Références .....	475

**Chapitre 16**

<b>Coefficients de transport thermiques</b> .....	477
1 La méthode de Kubo indirecte .....	478
2 Source d'entropie et « hamiltonien » équivalent .....	482
Bibliographie .....	487
Références .....	487

**Complément 16.A**

<b>Ondes lumineuses diffusives</b> .....	488
1 Le transport diffusif de la lumière .....	488
2 Coefficient de diffusion de l'intensité lumineuse .....	490
3 Spectroscopie par ondes diffusives .....	493
Bibliographie .....	497
Références .....	497

**Complément 16.B**

<b>Diffusion de la lumière par un fluide</b> .....	498
1 Introduction .....	498
2 Équations hydrodynamiques linéarisées .....	499
3 Fluctuations transverses .....	500
4 Fluctuations longitudinales .....	503
5 Facteur de structure dynamique .....	509
Bibliographie .....	511
Références .....	511

<b>Index</b> .....	513
--------------------	-----



# Chapitre 1

## Variables aléatoires et processus aléatoires

*En physique statistique, on est amené à considérer les grandeurs caractérisant l'état macroscopique d'un système physique constitué d'un grand nombre de particules comme des moyennes statistiques des quantités microscopiques correspondantes. Les variables macroscopiques, ainsi définies comme des moyennes, sont accompagnées de fluctuations dues à l'agitation thermique des degrés de liberté microscopiques associés. Lorsque le système étudié est hors d'équilibre, les évolutions temporelles des moyennes et des fluctuations doivent être prises en compte dans la description et la modélisation des phénomènes le concernant. Les variables aléatoires et les processus aléatoires sont ainsi des outils essentiels de la physique statistique hors d'équilibre.*

*Quelques notions fondamentales sur ce sujet sont donc rassemblées dans ce premier chapitre. Tout d'abord, on introduit les distributions de probabilité et les moments des variables aléatoires à une ou à plusieurs dimensions. On étudie la distribution de la somme de deux ou de plusieurs variables aléatoires indépendantes, puis le théorème de la limite centrale concernant la distribution de la somme d'un nombre  $N$  de variables aléatoires indépendantes dans la limite  $N \rightarrow \infty$ . Ce théorème est d'une importance cruciale en physique statistique, puisqu'il est responsable du rôle central qu'y jouent les lois gaussiennes.*

*Ensuite, à propos des processus aléatoires, on introduit la notion de stationnarité, et l'on discute brièvement les propriétés d'ergodicité, c'est-à-dire d'équivalence entre moyennes temporelles et moyennes statistiques. On s'intéresse plus particulièrement aux processus aléatoires stationnaires en présentant les grandes lignes de leur analyse harmonique, qui est une méthode bien adaptée à l'étude des processus régis par des équations différentielles linéaires. On démontre notamment le théorème de Wiener-Khintchine reliant la densité spectrale du bruit et la fonction d'autocorrélation d'un processus aléatoire stationnaire.*

## 1. Variables aléatoires, moments et fonction caractéristique

### 1.1. Définition

Une *variable aléatoire*<sup>1</sup> est un nombre  $X(\zeta)$  associé à chaque résultat  $\zeta$  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 *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 (ou bien, partiellement discret et partiellement 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 négative<sup>2</sup>,

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

et normalisée :

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

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 de la variable  $X$  est également appelée *densité de probabilité*<sup>3</sup> de  $X$ . En physique, une densité de probabilité est en général une quantité dimensionnée : ses dimensions sont inverses de celles de la variable aléatoire concernée.

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

$$p(x) = \sum_i p_i \delta(x - x_i), \quad (1.3)$$

avec :

$$p_i \geq 0, \quad \sum_i p_i = 1. \quad (1.4)$$

---

<sup>1</sup> On dit également *variable stochastique* : les deux expressions sont synonymes.

<sup>2</sup> 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.

<sup>3</sup> Pour plus de clarté, nous la noterons parfois  $p_X(x)$ .

### 1.2. Moments

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

$$\langle f(X) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f(x)p(x) dx, \quad (1.5)$$

à la condition que l'intégrale du second membre de l'équation (1.5) existe.

En particulier,  $\mu_m = \langle X^m \rangle$  est le *moment* d'ordre  $m$  de  $X$ . Le premier moment  $\mu_1 = \langle X \rangle$  est la *moyenne* de  $X$ . Lorsque sa moyenne  $\langle X \rangle$  est nulle, la variable aléatoire  $X$  est dite *centrée*. La quantité :

$$\sigma^2 = \langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle = \mu_2 - \mu_1^2 \quad (1.6)$$

est la *variance* de  $X$ . C'est le carré de la *déviatoin standard* ou *écart quadratique moyen*  $\Delta X = \sigma$ , qui a les mêmes dimensions que  $\langle X \rangle$ . L'écart quadratique moyen  $\sigma$  détermine la largeur effective de la distribution  $p(x)$ . La variance  $\sigma^2$  est non négative et 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 la fonction  $p(x)$  ne décroît pas suffisamment vite lorsque  $x$  tend vers l'infini, certains des moments de  $X$  peuvent ne pas être définis. Un exemple extrême en est fourni par la *loi lorentzienne* (ou *loi de Cauchy*) :

$$p(x) = \frac{a}{\pi} \frac{1}{(x - x_0)^2 + a^2}, \quad a > 0, \quad (1.7)$$

dont tous les moments divergent (on peut toutefois en définir le premier moment 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.

### 1.3. Fonction caractéristique

La *fonction caractéristique*  $G(k)$  d'une variable aléatoire  $X$  est définie par :

$$G(k) = \langle e^{ikX} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} p(x) dx. \quad (1.8)$$

La densité de probabilité étant une fonction sommable de  $x$ , la fonction caractéristique définie par la formule (1.8) existe pour tout  $k$  réel. C'est la transformée de Fourier de  $p(x)$ . On a donc, inversement :

$$p(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ikx} G(k) dk. \quad (1.9)$$

La fonction caractéristique possède les propriétés :

$$G(k=0) = 1, \quad |G(k)| \leq 1. \quad (1.10)$$

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  $\mu_m$  :

$$G(k) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(ik)^m}{m!} \mu_m. \quad (1.11)$$

Les dérivées de  $G(k)$  en  $k=0$  existent donc jusqu'au même ordre que les moments. Cependant, la fonction caractéristique  $G(k)$  existe même lorsque les moments  $\mu_m$  ne sont pas définis. Par exemple, la loi de Cauchy (1.7) ne possède pas de moments finis, mais sa fonction caractéristique est :

$$G(k) = \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{ikx}}{(x-x_0)^2 + a^2} dx = e^{-a|k|+ikx_0}. \quad (1.12)$$

La fonction  $e^{-a|k|+ikx_0}$  n'est pas différentiable en  $k=0$ , ce qui correspond au fait que les moments de la loi de Cauchy n'existent pas.

## 2. Distributions à plusieurs variables

### 2.1. Densités conjointes, densités marginales et densités 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 différents types de distributions de probabilité.

- *Densité de probabilité conjointe*

Soit  $\mathbf{X}$  une variable aléatoire à  $n$  dimensions, possédant donc  $n$  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  $X_1, X_2, \dots, X_n$ .

- *Densité de probabilité marginale*

Considérons un sous-ensemble de  $s < n$  variables pertinentes  $X_1, \dots, X_s$ . 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 :

$$p_s(x_1, \dots, x_s) = \int p_n(x_1, \dots, x_s, x_{s+1}, \dots, x_n) dx_{s+1} \dots dx_n. \quad (2.1)$$

La densité (2.1) est appelée *densité de probabilité marginale* des  $s$  variables pertinentes.

- *Densité de probabilité conditionnelle*

On peut attribuer des valeurs fixées  $x_{s+1}, \dots, x_n$  aux  $n - s$  variables  $X_{s+1}, \dots, X_n$ , et considérer alors la distribution de probabilité conjointe des  $s$  variables  $X_1, \dots, X_s$ . Cette distribution est appelée *densité de probabilité conditionnelle* de  $X_1, \dots, X_s$ . On la désigne par  $p_{s|n-s}(x_1, \dots, x_s | x_{s+1}, \dots, x_n)$ .

## 2.2. Indépendance statistique

La densité de probabilité conjointe  $p_n$  est égale au produit de la densité de probabilité marginale pour que  $X_{s+1}, \dots, X_n$  prennent les valeurs  $x_{s+1}, \dots, x_n$  par la densité de probabilité conditionnelle pour que, ceci étant réalisé, les variables  $X_1, \dots, X_s$  prennent les valeurs  $x_1, \dots, x_s$  :

$$p_n(x_1, \dots, x_n) = p_{n-s}(x_{s+1}, \dots, x_n) p_{s|n-s}(x_1, \dots, x_s | x_{s+1}, \dots, x_n). \quad (2.2)$$

C'est la règle de Bayes, que l'on écrit généralement sous la forme :

$$p_{s|n-s}(x_1, \dots, x_s | x_{s+1}, \dots, x_n) = \frac{p_n(x_1, \dots, x_n)}{p_{n-s}(x_{s+1}, \dots, x_n)}. \quad (2.3)$$

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, c'est-à-dire si l'on peut écrire :

$$p_n(x_1, \dots, x_n) = p_s(x_1, \dots, x_s) p_{n-s}(x_{s+1}, \dots, x_n), \quad (2.4)$$

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

## 2.3. Moments et fonction caractéristique

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

$$\langle X_1^{m_1} \dots X_n^{m_n} \rangle = \int p_n(x_1, \dots, x_n) x_1^{m_1} \dots x_n^{m_n} dx_1 \dots dx_n. \quad (2.5)$$

La fonction caractéristique  $G_n(k_1, \dots, k_n)$  est une fonction de  $n$  variables réelles  $k_1, \dots, k_n$  définie par :

$$G_n(k_1, \dots, k_n) = \langle e^{i(k_1 X_1 + \dots + k_n X_n)} \rangle. \quad (2.6)$$

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

$$G_n(k_1, \dots, k_n) = \sum_{m_1, \dots, m_n=0}^{\infty} \frac{(ik_1)^{m_1} \dots (ik_n)^{m_n}}{m_1! \dots m_n!} \langle X_1^{m_1} \dots X_n^{m_n} \rangle. \quad (2.7)$$

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 :

$$G_n(k_1, \dots, k_s, k_{s+1}, \dots, k_n) = G_s(k_1, \dots, k_s)G_{n-s}(k_{s+1}, \dots, k_n). \quad (2.8)$$

De même, tous les moments se factorisent :

$$\langle X_1^{m_1} \dots X_s^{m_s} \dots X_{s+1}^{m_{s+1}} \dots X_n^{m_n} \rangle = \langle X_1^{m_1} \dots X_s^{m_s} \rangle \langle X_{s+1}^{m_{s+1}} \dots X_n^{m_n} \rangle. \quad (2.9)$$

## 2.4. 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 :

$$\nu_{ij} = \langle (X_i - \langle X_i \rangle)(X_j - \langle X_j \rangle) \rangle = \langle X_i X_j \rangle - \langle X_i \rangle \langle X_j \rangle. \quad (2.10)$$

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 :

$$|\nu_{ij}|^2 \leq \sigma_i^2 \sigma_j^2, \quad (2.11)$$

où  $\sigma_i$  et  $\sigma_j$  désignent les écarts quadratiques moyens de  $X_i$  et  $X_j$ . La quantité normalisée :

$$\rho_{ij} = \frac{\nu_{ij}}{\sigma_i \sigma_j} = \frac{\langle X_i X_j \rangle - \langle X_i \rangle \langle X_j \rangle}{\sigma_i \sigma_j}, \quad (2.12)$$

comprise entre  $-1$  et  $+1$ , est appelée *coefficient de corrélation* des variables  $X_i$  et  $X_j$ . Deux variables aléatoires sont dites *non corrélées* lorsque leur covariance est nulle (aucune hypothèse n'est faite sur les moments d'ordre plus élevé). La non-corrélation est une propriété plus faible que l'indépendance statistique.

## 2.5. 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  $Y$ . La condition de normalisation s'écrit :

$$\int p_Z(z) d^2z = 1, \quad d^2z = dx dy. \quad (2.13)$$

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 :

$$\nu_{ij} = \langle (Z_i - \langle Z_i \rangle)(Z_j^* - \langle Z_j^* \rangle) \rangle = \langle Z_i Z_j^* \rangle - \langle Z_i \rangle \langle Z_j^* \rangle. \quad (2.14)$$

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

### 3. Addition de variables aléatoires

#### 3.1. Densité de probabilité de la somme de deux variables aléatoires indépendantes

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

$$p_Y(y) dy = \iint_{y < x_1 + x_2 < y + dy} p_X(x_1, x_2) dx_1 dx_2. \quad (3.1)$$

On déduit de l'équation (3.1) l'expression de la densité  $p_Y(y)$  :

$$p_Y(y) = \iint \delta(x_1 + x_2 - y) p_X(x_1, x_2) dx_1 dx_2 = \int p_X(x_1, y - x_1) dx_1. \quad (3.2)$$

Si les variables  $X_1$  et  $X_2$  sont indépendantes, la densité  $p_X(x_1, y - x_1)$  se factorise. L'équation (3.2) devient alors :

$$p_Y(y) = \int p_{X_1}(x_1) p_{X_2}(y - x_1) dx_1. \quad (3.3)$$

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 peut 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 :

$$G_Y(k) = \langle e^{ik(X_1 + X_2)} \rangle = \langle e^{ikX_1} \rangle \langle e^{ikX_2} \rangle = G_{X_1}(k) G_{X_2}(k). \quad (3.4)$$

De la formule (3.4) découle, par transformation de Fourier inverse, le résultat (3.3).

#### 3.2. Moyenne et variance de la somme de deux variables aléatoires

On a, dans tous les cas :

$$\langle Y \rangle = \langle X_1 \rangle + \langle X_2 \rangle. \quad (3.5)$$

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 :

$$\sigma_Y^2 = \sigma_{X_1}^2 + \sigma_{X_2}^2. \quad (3.6)$$

## 4. Distributions gaussiennes

### 4.1. Distribution gaussienne à une variable

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

$$p(x) = C e^{-\frac{1}{2}Ax^2 - Bx}. \quad (4.1)$$

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

$$C = \left(\frac{A}{2\pi}\right)^{1/2} e^{-B^2/2A}. \quad (4.2)$$

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  $\sigma^2 = 1/A$ . On écrit alors la distribution de Gauss sous la forme :

$$p(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x - \mu_1)^2}{2\sigma^2}\right]. \quad (4.3)$$

La fonction caractéristique de la distribution gaussienne (4.3) s'écrit :

$$G(k) = e^{i\mu_1 k - \frac{1}{2}\sigma^2 k^2}. \quad (4.4)$$

Tous les moments de la gaussienne sont finis, ce qui correspond au fait que la fonction  $e^{i\mu_1 k - \frac{1}{2}\sigma^2 k^2}$  est indéfiniment différentiable en  $k = 0$ . Les moments s'expriment tous à l'aide des deux premiers moments  $\mu_1$  et  $\mu_2$ , ou bien à l'aide de la moyenne  $\mu_1$  et de la variance  $\sigma^2$ .

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

### 4.2. Distribution gaussienne à $n$ variables

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

$$p_n(x_1, \dots, x_n) = C \exp\left(-\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n A_{ij} x_i x_j - \sum_{i=1}^n B_i x_i\right), \quad (4.5)$$

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

$$p_n(\mathbf{x}) = C \exp\left(-\frac{1}{2}\mathbf{x} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{x} - \mathbf{B} \cdot \mathbf{x}\right), \quad (4.6)$$

où  $\mathbf{x}$  désigne le vecteur de composantes  $x_1, \dots, x_n$ , et  $\mathbf{B}$  le vecteur de composantes  $b_1, \dots, b_n$ . On peut obtenir la constante de normalisation  $C$  en passant aux variables dans lesquelles la matrice  $\mathbf{A}$  est diagonale. On obtient ainsi :

$$C = (2\pi)^{-n/2} (\text{Dét } \mathbf{A})^{1/2} \exp\left(-\frac{1}{2}\mathbf{B} \cdot \mathbf{M} \cdot \mathbf{B}\right), \quad (4.7)$$

où  $\text{Dét } \mathbf{A}$  désigne le déterminant de la matrice  $\mathbf{A}$  et  $\mathbf{M} = \mathbf{A}^{-1}$  sa matrice inverse.

La fonction caractéristique de la distribution (4.6) est :

$$G_n(\mathbf{k}) = \exp\left(-\frac{1}{2}\mathbf{k} \cdot \mathbf{M} \cdot \mathbf{k} - i\mathbf{k} \cdot \mathbf{M} \cdot \mathbf{B}\right), \quad (4.8)$$

où  $\mathbf{k}$  est le vecteur de composantes  $k_1, \dots, k_n$ . En développant l'expression (4.8) de  $G_n(\mathbf{k})$  en puissances de  $\mathbf{k}$ , on obtient les expressions des moyennes et des covariances :

$$\langle X_i \rangle = -\sum_j M_{ij} B_j, \quad (4.9)$$

$$\nu_{ij} = \langle (X_i - \langle X_i \rangle)(X_j - \langle X_j \rangle) \rangle = M_{ij}. \quad (4.10)$$

La matrice des covariances de la distribution gaussienne (4.6) est  $\mathbf{M} = \mathbf{A}^{-1}$ .

Une distribution gaussienne à plusieurs variables est donc complètement déterminée par les moyennes des variables et 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 donc indépendantes. Ainsi, bien qu'en général la non-corrélation soit une propriété plus faible que l'indépendance statistique, ce sont, dans le cas gaussien, des propriétés équivalentes.

### 4.3. Cas particulier de deux variables

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

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} \sigma_1^2 & \rho_{12}\sigma_1\sigma_2 \\ \rho_{12}\sigma_1\sigma_2 & \sigma_2^2 \end{pmatrix}. \quad (4.11)$$

Elle a pour inverse la matrice :

$$\mathbf{A} = \frac{1}{1 - \rho_{12}^2} \begin{pmatrix} 1/\sigma_1^2 & -\rho_{12}/\sigma_1\sigma_2 \\ -\rho_{12}/\sigma_1\sigma_2 & 1/\sigma_2^2 \end{pmatrix}, \quad (4.12)$$

de déterminant :

$$\text{Dét } \mathbf{A} = \frac{1}{\sigma_1^2 \sigma_2^2 (1 - \rho_{12}^2)}. \quad (4.13)$$

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

$$p_2(x_1, x_2) = \frac{1}{2\pi\sigma_1\sigma_2(1 - \rho_{12}^2)^{1/2}} \exp \left[ -\frac{1}{2(1 - \rho_{12}^2)} \left( \frac{x_1^2}{\sigma_1^2} - \frac{2\rho_{12}x_1x_2}{\sigma_1\sigma_2} + \frac{x_2^2}{\sigma_2^2} \right) \right]. \quad (4.14)$$

La formule (4.14) montre que, lorsque deux variables gaussiennes ne sont pas corrélées ( $\rho_{12} = 0$ ), leur distribution de probabilité conjointe se factorise en le produit des deux densités individuelles. On vérifie donc bien dans ce cas particulier que des variables gaussiennes non corrélées sont statistiquement indépendantes.

#### 4.4. 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. Ainsi, les moments d'ordre pair d'une distribution gaussienne à plusieurs variables centrées ( $\mathbf{B} = 0$ ) possèdent la propriété :

$$\langle X_i X_j X_k X_l \dots \rangle = \sum \langle X_p X_q \rangle \langle X_u X_v \rangle \dots, \quad (4.15)$$

où la sommation s'étend à toutes les subdivisions possibles en paires des indices  $i, j, k, l, \dots$ , tandis que les moments d'ordre impair sont tous nuls.

## 5. Théorème de la limite centrale

### 5.1. Stabilité de la loi gaussienne

Considérons tout d'abord un ensemble de  $N$  variables aléatoires indépendantes  $X_1, \dots, X_N$ , 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 nulle<sup>4</sup> et de variance  $\sigma^2$ . Quel que soit  $N$ , la variable aléatoire  $Y_N$  définie par :

$$Y_N = \frac{X_1 + \dots + X_N}{N^{1/2}} \quad (5.1)$$

est, elle aussi, une variable aléatoire gaussienne de moyenne nulle et de variance  $\langle Y_N^2 \rangle = N^{-1} \sum_{i=1}^N \langle X_i^2 \rangle = \sigma^2$ . La distribution de probabilité de  $Y_N$  étant la même que celle des variables de départ, la loi gaussienne est dite *stable* par rapport à l'addition des variables aléatoires<sup>5</sup>.

<sup>4</sup> Les variables  $X_i$  sont prises ici centrées, la généralisation au cas de variables non centrées étant immédiate.

<sup>5</sup> La variable  $Y_N$  n'est pas égale à la somme des variables de départ, mais au produit de cette somme par le facteur d'échelle  $c_N = N^{-1/2}$ .

## 5.2. Énoncé et justification du théorème de la limite centrale

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  $\sigma^2$ , la distribution de  $Y_N$  est encore la loi gaussienne de moyenne nulle et de variance  $\sigma^2$  dans la limite  $N \rightarrow \infty$ . Cette propriété de convergence vers le *domaine d'attraction* gaussien est à l'origine du rôle dominant de la distribution gaussienne en physique statistique. En effet, dans beaucoup de situations où intervient une variable aléatoire fluctuante  $Y$ , les fluctuations sont une somme de contributions provenant d'un grand nombre de causes indépendantes<sup>6</sup>.

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

$$G_X(k) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} p_X(x) dx. \quad (5.2)$$

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

$$G_{Y_N}(k) = \left[ G_X\left(\frac{k}{N^{1/2}}\right) \right]^N. \quad (5.3)$$

On a donc :

$$\log G_{Y_N}(k) = N \log G_X\left(\frac{k}{N^{1/2}}\right). \quad (5.4)$$

On peut écrire, en développant<sup>7</sup> en puissances de  $k/N^{1/2}$ ,

$$\log G_X\left(\frac{k}{N^{1/2}}\right) = -\frac{1}{2}\sigma^2 \frac{k^2}{N} + O\left(\frac{k^3}{N^{3/2}}\right), \quad (5.5)$$

formule d'où l'on déduit<sup>8</sup> :

$$\log G_{Y_N}(k) = -\frac{1}{2}\sigma^2 k^2 + O\left(\frac{k^3}{N^{1/2}}\right). \quad (5.6)$$

Lorsque  $N \rightarrow \infty$ , le terme  $O(k^3/N^{1/2})$  tend vers zéro à cause du facteur  $N^{1/2}$  au dénominateur. Par suite,  $G_{Y_N}(k)$  tend vers  $e^{-\sigma^2 k^2/2}$ , fonction caractéristique de la distribution gaussienne de moyenne nulle et de variance  $\sigma^2$ .

---

<sup>6</sup> 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.

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

<sup>8</sup> Dans la formule (5.5) (resp. (5.6)), le symbole  $O(k^3/N^{3/2})$  (resp.  $O(k^3/N^{1/2})$ ) désigne une quantité d'ordre  $k^3/N^{3/2}$  (resp.  $k^3/N^{1/2}$ ).

### 5.3. Discussion

Dans cette discussion, nous continuerons à considérer seulement le cas où les variables  $X_i$  sont distribuées de manière identique. Même dans ce cas, le théorème de la limite centrale est en réalité valable sous des hypothèses plus générales que celles que nous avons faites ici (c'est-à-dire de 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 portée (c'est-à-dire entre des variables  $X_i$  et  $X_j$  avec  $|i - j| \gg 1$ )<sup>9</sup>. 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. Cependant, la distribution des variables aléatoires individuelles que l'on somme ne doit pas être une loi trop « large »<sup>10</sup>. On identifie précisément les fonctions  $p_X(x)$  qui appartiennent au domaine d'attraction de la loi normale par le critère :

$$\lim_{y \rightarrow \infty} y^2 \frac{\int_{|x|>y} p_X(x) dx}{\int_{|x|<y} x^2 p_X(x) dx} = 0. \quad (5.7)$$

Par exemple, une distribution qui décroît comme  $|x|^{-3}$  pour  $|x| \rightarrow \infty$  appartient au domaine d'attraction de la loi normale, bien que sa variance soit infinie. Toutes les distributions décroissant plus vite que  $|x|^{-3}$  pour  $|x| \rightarrow \infty$  appartiennent également au domaine d'attraction de la loi normale, 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 comparativement 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 individuelles<sup>11</sup>. Les lois stables ont été étudiées et classifiées par P. Lévy et A. Khintchine en 1936. Elles aussi possèdent des domaines d'attraction, qu'il

<sup>9</sup> C'est tout à fait apparent si l'on pense par exemple au cas où les  $N$  variables sont identiques.

<sup>10</sup> Un exemple de *loi large* est fourni par la loi de Cauchy (1.7), dont tous les moments sont infinis. La somme de  $N$  variables indépendantes distribuées selon une loi de Cauchy est, elle aussi, distribuée selon une loi de Cauchy, ce que l'on peut vérifier en utilisant les fonctions caractéristiques correspondantes. Si grand que soit  $N$ , il n'y a jamais tendance vers la loi normale.

<sup>11</sup> La somme des variables aléatoires individuelles doit, pour chaque loi stable, être multipliée par un facteur d'échelle  $c_N$  approprié. Par exemple, dans le cas de la loi de Cauchy, on a  $c_N = N^{-1}$ .

est possible de caractériser par des généralisations convenables du théorème de la limite centrale, et auxquels appartiennent les lois individuelles dites larges.

## 6. Processus aléatoires

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. On introduit donc à cet effet un paramètre continu  $t$ . La quantité  $X(t)$  est alors une *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  $X(t)$ . Une telle réalisation est appelée aussi *échantillon*. Un échantillon ne dépend pas du temps de manière déterministe.

### 6.1. 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 :

$$\int_{-\infty}^{\infty} p(x, t) dx = 1. \quad (6.1)$$

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

$$\langle X(t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} xp(x, t) dx. \quad (6.2)$$

Pour définir la 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 :

$$\langle X(t) \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{r=1}^N x^{(r)}(t). \quad (6.3)$$

Les équations (6.2) et (6.3) sont des définitions équivalentes de la *moyenne d'ensemble* ou *moyenne statistique* de  $X(t)$ .

### 6.2. Densités de probabilité conjointes et corrélations

La densité de probabilité  $p(x, t)$  pour que  $X(t)$  prenne la valeur  $x$  à l'instant  $t$  est dite *densité à un temps*. On la note parfois  $p_1(x, t)$ . Si elle donne accès à la moyenne  $\langle X(t) \rangle$ , et, plus généralement, aux différents *moments à un temps*  $\langle X^m(t) \rangle$ , la densité  $p_1(x, t)$  ne décrit cependant pas le processus de manière complète.

La densité à un temps 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 à deux temps*  $p_2(x_1, t_1; x_2, t_2)$ , qui est la densité de probabilité conjointe pour que  $X(t)$  prenne les valeurs  $x_1$  à l'instant  $t_1$  et  $x_2$  à l'instant  $t_2$ . D'après les propriétés des densités conjointes, on a la condition de cohérence :

$$\int p_2(x_1, t_1; x_2, t_2) dx_2 = p_1(x_1, t_1), \quad (6.4)$$

qui spécifie que le résultat de l'intégration sur  $x_2$  ne doit pas dépendre de  $t_2$ . La densité à deux temps permet de calculer des *moyennes à deux temps*, telles que :

$$\langle X(t_1)X(t_2) \rangle = \int x_1 x_2 p_2(x_1, t_1; x_2, t_2) dx_1 dx_2. \quad (6.5)$$

Une quantité calculable à l'aide des densités à un temps et à deux temps est la *fonction d'autocorrélation*  $\kappa(t_1, t_2)$  du processus  $X(t)$ , définie par :

$$\begin{aligned} \kappa(t_1, t_2) &= \langle [X(t_1) - \langle X(t_1) \rangle] [X(t_2) - \langle X(t_2) \rangle] \rangle \\ &= \langle X(t_1)X(t_2) \rangle - \langle X(t_1) \rangle \langle X(t_2) \rangle. \end{aligned} \quad (6.6)$$

La fonction d'autocorrélation permet notamment de connaître la portée en temps des corrélations.

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

$$\begin{aligned} \int p_n(x_1, t_1; \dots; x_s, t_s; x_{s+1}, t_{s+1}; \dots; x_n, t_n) dx_{s+1} \dots dx_n \\ = p_s(x_1, t_1; \dots; x_s, t_s). \end{aligned} \quad (6.7)$$

La densité  $p_n$  permet de calculer des *moyennes à  $n$  temps*, telles que :

$$\langle X(t_1) \dots X(t_n) \rangle = \int x_1 \dots x_n p_n(x_1, t_1; \dots; x_n, t_n) dx_1 \dots dx_n. \quad (6.8)$$

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<sup>12</sup>.

---

<sup>12</sup> Toutefois, les processus dont le présent n'est pas du tout, sinon faiblement, influencé par l'histoire passée, peuvent être caractérisés de manière plus simple. Ces processus sont appelés *processus de Markov* (voir le chapitre 9).

### 6.3. Processus aléatoires à plusieurs composantes

Lorsque le processus stochastique est constitué de plusieurs composantes  $X_1(t), \dots, X_n(t)$ , il peut se révéler commode de le considérer comme un vecteur  $\mathbf{X}(t)$  à  $n$  dimensions.

On définit la *matrice des corrélations*, de dimensions  $n \times n$  et d'éléments :

$$\begin{aligned} \kappa_{ij}(t_1, t_2) &= \langle [X_i(t_1) - \langle X_i(t_1) \rangle] [X_j(t_2) - \langle X_j(t_2) \rangle] \rangle \\ &= \langle X_i(t_1) X_j(t_2) \rangle - \langle X_i(t_1) \rangle \langle X_j(t_2) \rangle. \end{aligned} \quad (6.9)$$

Les éléments diagonaux de la matrice des corrélations représentent des *auto-corrélations*, et les éléments non diagonaux des *corrélations croisées*.

### 6.4. Processus aléatoires complexes

Un processus aléatoire complexe  $Z(t)$  est 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  $Y$  à l'instant  $t$ . La moyenne de  $Z(t)$  s'écrit :

$$\langle Z(t) \rangle = \int z p(z, t) d^2 z. \quad (6.10)$$

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

$$\begin{aligned} \kappa(t_1, t_2) &= \langle [Z(t_1) - \langle Z(t_1) \rangle] [Z^*(t_2) - \langle Z^*(t_2) \rangle] \rangle \\ &= \langle Z(t_1) Z^*(t_2) \rangle - \langle Z(t_1) \rangle \langle Z^*(t_2) \rangle. \end{aligned} \quad (6.11)$$

### 6.5. Processus gaussiens

Un processus stochastique est dit *gaussien* si toutes les densités conjointes  $p_n(x_1, t_1; \dots; x_n, t_n)$  sont des distributions gaussiennes. Un processus gaussien  $X(t)$  est complètement spécifié par la moyenne à un temps  $\langle X(t) \rangle$  et 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 sous la forme :

$$\langle X(t_i) X(t_j) X(t_k) X(t_l) \dots \rangle = \sum \langle X(t_p) X(t_q) \rangle \langle X(t_u) X(t_v) \rangle \dots, \quad (6.12)$$

la sommation s'étendant à toutes les subdivisions possibles en paires des indices  $i, j, k, l, \dots$ , 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.

## 7. Stationnarité et ergodicité

### 7.1. 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 une telle translation. Autrement dit, pour tout  $n$ , tout  $T$ , et tous  $t_1, \dots, t_n$ , on a l'égalité :

$$\langle X(t_1 + T) \dots X(t_n + T) \rangle = \langle X(t_1) \dots X(t_n) \rangle. \quad (7.1)$$

La moyenne d'un processus stochastique stationnaire  $X(t)$  ne dépend pas du temps. Il est souvent agréable de déduire de  $X(t)$  cette moyenne  $\langle X \rangle$  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 ne dépend que de  $\tau = t_1 - t_2$ . Dans le cas réel, la fonction d'autocorrélation est une fonction paire de  $\tau$ , tendant généralement vers zéro lorsque  $|\tau| \rightarrow \infty$ . Un cas extrêmement répandu en physique est celui des fonctions d'autocorrélation décroissant exponentiellement :

$$\kappa(\tau) = C e^{-|\tau|/\tau_c}. \quad (7.2)$$

Une telle fonction est négligeable pour  $|\tau| \gg \tau_c$ . Le temps caractéristique  $\tau_c$  est le *temps de corrélation* du processus aléatoire.

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

$$\kappa_{ij}(\tau) = \langle X_i(\tau) X_j(0) \rangle. \quad (7.3)$$

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

$$\kappa_{ij}(\tau) = \kappa_{ji}(-\tau). \quad (7.4)$$

### 7.2. Ergodicité

Considérons un processus aléatoire stationnaire  $X(t)$ , éventuellement complexe, dont les différentes réalisations sont désignées par  $x^{(r)}(t)$ . Il arrive souvent en pratique qu'une réalisation quelconque contienne toute l'information statistique concernant 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  $(t - \frac{T}{2}, t + \frac{T}{2})$ , de largeur  $T$ . La moyenne temporelle du processus sur cet intervalle de temps est, par définition :

$$\overline{X(t)}^T = \frac{1}{T} \int_{t-\frac{T}{2}}^{t+\frac{T}{2}} x(t') dt'. \quad (7.5)$$

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

$$\overline{X} = \lim_{T \rightarrow \infty} \overline{X(t)}^T = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t-\frac{T}{2}}^{t+\frac{T}{2}} x(t') dt'. \quad (7.6)$$

Cette moyenne ne dépend plus de  $t$  ni de  $T$ , mais elle peut *a priori* encore dépendre de la réalisation 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*<sup>13</sup>.

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 supérieur<sup>14</sup>.

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

### 8.1. 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 du même type, ce qui exclut d'attribuer à une éventuelle « force vitale » spécifique aux objets biologiques ce mouvement incessant et désordonné. C'est A. Einstein qui, en 1905, a donné la première explication théorique claire de ce phénomène physique. Des vérifications expérimentales directes de la théorie d'Einstein ont été effectuées en 1908 par J. Perrin<sup>15</sup>.

Les phénomènes de fluctuations tels que ceux mis en évidence dans le mouvement brownien sont universellement répandus. Par exemple, l'agitation thermique des électrons dans un conducteur en équilibre thermodynamique donne lieu à des fluctuations du courant électrique qui le traverse et de la différence de potentiel existant entre ses extrémités. Ces fluctuations constituent le *bruit thermique*, étudié en 1928 par J.B. Johnson et H. Nyquist<sup>16</sup>. De

<sup>13</sup> 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.

<sup>14</sup> Des critères peuvent aussi être établis en ce qui concerne l'ergodicité des fonctions de corrélation d'ordre supérieur.

<sup>15</sup> Le mouvement brownien sera étudié aux chapitres 10 et 11.

<sup>16</sup> Voir le complément 10.C.

manière générale, toutes les quantités observées expérimentalement, ou *variables macroscopiques*, sont accompagnées de fluctuations dues à l'agitation thermique des degrés de liberté microscopiques associés. Dans la plupart des cas, les fluctuations des variables macroscopiques sont extrêmement petites par rapport aux valeurs moyennes de ces variables, 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.

## 8.2. Passage à une description en temps continu

Le mouvement brownien a aussi joué un grand rôle historique en mathématiques. C'est pour représenter le déplacement d'une particule brownienne qu'un processus stochastique a été construit pour la première fois (N. Wiener, 1923).

Pour pouvoir modéliser un phénomène physique par 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  $0 \leq t \leq T$ , et que l'on enregistre en fonction du temps la projection de sa position sur un axe  $Ox$ . Répétant  $N$  fois les observations au cours du temps, on obtient  $N$  valeurs de la coordonnée de la particule,  $x(t_1), \dots, x(t_N)$ . À la différence de ce qui se passe en mécanique, il est impossible de faire des prédictions déterministes, et il faut 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  $t_1 < \dots < t_N$ , et l'on obtient ainsi un ensemble de  $N$  nombres,  $x(t_1), \dots, x(t_N)$ . La description mathématique par un processus en temps continu se fait en prenant la limite  $N$  très grand, et des intervalles entre les instants d'observation de plus en plus petits.

## 9. Analyse harmonique des processus aléatoires stationnaires

Soit  $X(t)$  un processus stochastique stationnaire. L'*analyse harmonique* de ce processus 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 est particulièrement utile dans les problèmes linéaires<sup>17</sup>. Elle doit cependant être abordée avec précaution. En effet, une réalisation quelconque  $x(t)$  du processus n'est *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.

---

<sup>17</sup> Un exemple en sera fourni au chapitre 10, avec l'analyse harmonique de l'équation de Langevin du mouvement brownien.

### 9.1. Transformée de Fourier d'un processus 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 usuel. On peut néanmoins définir une transformée de Fourier de  $x(t)$  de la manière suivante. On considère un grand intervalle de largeur finie  $T$  de l'axe des temps. Le processus considéré étant stationnaire, cet intervalle peut être pris à partir d'une origine quelconque. On choisit généralement l'origine  $t = 0$ . On définit la transformée de Fourier  $x(\omega)$  de la fonction  $x_T(t)$ , égale à  $x(t)$  sur l'intervalle  $(0, T)$  et nulle en dehors :

$$x(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} x_T(t) e^{i\omega t} dt = \int_0^T x(t) e^{i\omega t} dt. \quad (9.1)$$

Inversement, on a :

$$x_T(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} x(\omega) e^{-i\omega t} d\omega. \quad (9.2)$$

Le passage à la limite  $T \rightarrow \infty$  sera effectué *in fine*.

Pour le processus stochastique  $X(t)$  lui-même, on écrit parfois, de manière symbolique<sup>18</sup> (la procédure décrite ci-dessus étant alors sous-entendue),

$$X(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} X(t) e^{i\omega t} dt, \quad (9.3)$$

et, inversement :

$$X(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} X(\omega) e^{-i\omega t} d\omega. \quad (9.4)$$

### 9.2. Série de Fourier d'un processus stationnaire

Une réalisation  $x(t)$  du processus stationnaire  $X(t)$  n'est pas une fonction périodique. On peut cependant définir sa série de Fourier. Pour cela, on considère cette fonction sur un grand intervalle de largeur finie  $T$  de l'axe des temps, pris à partir d'une origine quelconque (on choisit, comme précédemment, l'origine  $t = 0$ ). Pour  $T$  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 largeur  $T$  de l'axe des temps). Ce développement coïncide avec  $x(t)$  sur l'intervalle  $0 \leq t \leq T$  :

$$x(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} a_n e^{-i\omega_n t}, \quad 0 \leq t \leq T. \quad (9.5)$$

---

<sup>18</sup> Pour simplifier, nous utilisons la même notation  $x(\cdot)$  pour la fonction  $x(t)$  et sa transformée de Fourier  $x(\omega)$ , ainsi que la même notation  $X(\cdot)$  pour le processus  $X(t)$  et sa transformée de Fourier  $X(\omega)$ .

Les fréquences angulaires  $\omega_n$  et les coefficients de Fourier  $a_n$  sont donnés par les formules usuelles :

$$\omega_n = \frac{2\pi n}{T}, \quad a_n = \frac{1}{T} \int_0^T x(t) e^{i\omega_n t} dt, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (9.6)$$

On fera tendre  $T$  vers l'infini à la fin des calculs.

Pour le processus stochastique (stationnaire), on écrit de manière symbolique :

$$X(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} A_n e^{-i\omega_n t}, \quad 0 \leq t \leq T. \quad (9.7)$$

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

$$A_n = \frac{1}{T} \int_0^T X(t) e^{i\omega_n t} dt. \quad (9.8)$$

La valeur de  $T$  étant fixée, on a la relation :

$$A_n = \frac{1}{T} X(\omega_n) \quad (9.9)$$

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

### 9.3. Conséquences de la stationnarité

Nous allons examiner les conséquences de la stationnarité sur les coefficients du développement en série de Fourier.

#### • Moyennes à un temps

Le processus considéré étant stationnaire,  $\langle X(t) \rangle = \langle X \rangle$  est une constante. La moyenne de  $A_n$  étant donnée par :

$$\langle A_n \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T \langle X(t) \rangle e^{i\omega_n t} dt, \quad (9.10)$$

on a :

$$\begin{cases} \langle A_n \rangle = 0, & n \neq 0 \\ \langle A_0 \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T \langle X(t) \rangle dt = \langle X \rangle. \end{cases} \quad (9.11)$$

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

$$a_0 = \overline{x(t)}^T = \frac{1}{T} \int_0^T x(t) dt. \quad (9.12)$$

Si le processus  $X(t)$  est ergodique en moyenne, ce que nous supposons<sup>19</sup>, on a :

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \overline{x(t)}^T = \langle X \rangle. \quad (9.13)$$

Toutes les réalisations  $a_0$  de  $A_0$  étant alors égales à  $\langle X \rangle$ ,  $A_0$  est une variable certaine. On peut donc raisonner sur le processus centré  $X(t) - \langle X \rangle$  et supposer, sans perdre de généralité, que l'on a :

$$\langle A_n \rangle = 0, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (9.14)$$

- *Moyennes à deux temps*

Dans le cas d'un processus stationnaire, les moyennes à deux temps 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 (9.7) :

$$\kappa(\tau) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sum_{n'=-\infty}^{\infty} \langle A_n A_{n'}^* \rangle e^{-i(\omega_n - \omega_{n'})t} e^{-i\omega_n \tau}. \quad (9.15)$$

Cette fonction devant être indépendante de  $t$  pour toute valeur de  $\tau$ , il vient :

$$\langle A_n A_{n'}^* \rangle = \langle |A_n|^2 \rangle \delta_{n,n'}. \quad (9.16)$$

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

## 10. Théorème de Wiener-Khintchine

### 10.1. Densité spectrale d'un processus stationnaire centré

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

$$a_n = a'_n + ia''_n, \quad a_{-n} = a_n^* = a'_n - ia''_n. \quad (10.1)$$

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

$$\langle |A_n|^2 \rangle = \langle A_n'^2 \rangle + \langle A_n''^2 \rangle, \quad (10.2)$$

où  $A'_n$  et  $A''_n$  désignent les variables aléatoires de réalisations respectives  $a'_n$  et  $a''_n$ . Lorsqu'un filtre convenable est utilisé pour sélectionner les fréquences

---

<sup>19</sup> Plus précisément, nous supposons que la fonction d'autocorrélation  $\kappa(\tau)$  est sommable, condition suffisante pour assurer l'ergodicité en moyenne.

angulaires se trouvant dans l'intervalle  $(\omega, \omega + \Delta\omega)$ , l'intensité moyenne observable est :

$$\sigma(\omega)\Delta\omega = \sum_{\omega_n \text{ dans } \Delta\omega} \langle |A_n|^2 \rangle. \quad (10.3)$$

Le second membre de l'équation (10.3) fait intervenir une somme sur toutes les fréquences angulaires contenues dans la bande de largeur  $\Delta\omega$  considérée. Le nombre de modes de ce type est :

$$\frac{\Delta\omega}{2\pi/T} = \frac{T}{2\pi} \Delta\omega. \quad (10.4)$$

Dans la limite  $T \rightarrow \infty$ , on peut écrire, à la condition que  $\langle |A_n|^2 \rangle$  soit une fonction continue de  $\omega_n$  :

$$\sigma(\omega) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{T}{2\pi} \langle |A_n|^2 \rangle. \quad (10.5)$$

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

$$S(\omega) = 2\pi\sigma(\omega) = \lim_{T \rightarrow \infty} T \langle |A_n|^2 \rangle, \quad (10.6)$$

appelée *densité spectrale* ou *spectre de bruit*<sup>20</sup> du processus  $X(t)$ . En utilisant la relation (9.9), on peut aussi écrire  $S(\omega)$  en fonction du carré du module de la transformée de Fourier  $X(\omega)$  :

$$S(\omega) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \langle |X(\omega)|^2 \rangle. \quad (10.7)$$

L'introduction de la densité spectrale permet d'explicitier la limite continue de l'équation (9.16) montrant qu'il n'y a pas de corrélation entre deux coefficients de Fourier de fréquences angulaires différentes. On a en effet dans cette limite :

$$\langle X(\omega)X^*(\omega') \rangle = 2\pi\delta(\omega - \omega')S(\omega). \quad (10.8)$$

La formule (10.8) a été établie en supposant que  $S(\omega)$  est une fonction continue de  $\omega$ . Cette relation peut aussi être considérée comme définissant la densité spectrale.

---

<sup>20</sup> On dit également *spectre de puissance*.

### 10.2. Théorème de Wiener-Khintchine

Revenons sur l'expression (9.15) de la fonction d'autocorrélation  $\kappa(\tau)$ , supposée sommable, d'un processus stationnaire centré ergodique en moyenne. On a, compte tenu de la propriété de décorrélation (9.16) :

$$\kappa(\tau) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \langle |A_n|^2 \rangle e^{-i\omega_n \tau}. \quad (10.9)$$

Dans la limite  $T \rightarrow \infty$ , la sommation discrète dans la formule (10.9) est remplacée par une intégration et l'on peut écrire, compte tenu de la relation (9.9) :

$$\kappa(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi T} \int_{-\infty}^{\infty} \langle |X(\omega)|^2 \rangle e^{-i\omega \tau} d\omega. \quad (10.10)$$

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

$$\kappa(\tau) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} S(\omega) e^{-i\omega \tau} d\omega. \quad (10.11)$$

Inversement, on a :

$$S(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \kappa(\tau) e^{i\omega \tau} d\tau. \quad (10.12)$$

L'ensemble des deux relations (10.11) et (10.12) constitue le *théorème de Wiener-Khintchine*, démontré par N. Wiener en 1930 et A. Khintchine en 1934. La fonction d'autocorrélation et la densité spectrale d'un processus stochastique stationnaire sont transformées de Fourier l'une de l'autre<sup>21</sup>. Ces deux quantités contiennent la même information sur le processus considéré.

### 10.3. Généralisation à un processus non centré

La démonstration précédente concerne un processus  $X(t)$  centré avec une fonction d'autocorrélation  $\kappa(\tau) = \langle X^*(t)X(t+\tau) \rangle$  sommable, possédant donc une transformée de Fourier  $S(\omega)$  continue.

Dans le cas d'un processus  $X(t)$  non centré, la fonction d'autocorrélation est définie par  $\kappa(\tau) = \langle [X^*(t) - \langle X^* \rangle][X(t+\tau) - \langle X \rangle] \rangle$ . La fonction  $\kappa(\tau)$ , que

<sup>21</sup> Une autre démonstration, mettant davantage en lumière certaines des conditions de validité du théorème de Wiener-Khintchine, est proposée en appendice à la fin de ce chapitre.

nous supposons toujours sommable, n'est autre que la fonction d'autocorrélation  $\langle Y^*(t)Y(t+\tau) \rangle$  du processus centré  $Y(t) = X(t) - \langle X \rangle$  associé aux fluctuations de  $X(t)$  autour de sa moyenne  $\langle X \rangle$ . Sous la forme des relations (10.11) et (10.12), le théorème de Wiener-Khintchine s'applique au processus centré  $Y(t)$ . Dans ces formules,  $\kappa(\tau)$  peut être interprétée, soit comme la fonction d'autocorrélation de  $Y(t)$ , soit comme celle de  $X(t)$ , tandis que  $S(\omega)$  est la densité spectrale de  $Y(t)$ , c'est-à-dire des fluctuations de  $X(t)$ . Pour un processus stochastique stationnaire non centré, le théorème de Wiener-Khintchine exprime donc le fait que la fonction d'autocorrélation et la densité spectrale des fluctuations sont transformées de Fourier l'une de l'autre.

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

#### 10.4. Exemple

Revenons sur l'exemple (7.2) d'une fonction d'autocorrélation  $\kappa(\tau)$  décroissant exponentiellement avec une constante de temps  $\tau_c$ , le paramètre  $C$  étant choisi de telle sorte que  $\int_{-\infty}^{\infty} \kappa(\tau) d\tau = 1$  :

$$\kappa(\tau) = \frac{1}{2\tau_c} e^{-|\tau|/\tau_c}. \quad (10.13)$$

À cette fonction d'autocorrélation « en toile de tente », non différentiable à l'origine, correspond par transformation de Fourier une densité spectrale lorentzienne :

$$S(\omega) = \frac{\omega_c^2}{\omega_c^2 + \omega^2}, \quad \omega_c = \tau_c^{-1}. \quad (10.14)$$

À la limite  $\tau_c \rightarrow 0$ ,  $\kappa(\tau)$  tend vers la fonction  $\delta(\tau)$ . Corrélativement,  $S(\omega)$  tend vers une constante égale à 1. On est alors dans la limite du *bruit blanc*.

# Appendice du chapitre 1

## Autre démonstration du théorème de Wiener-Khintchine

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

$$\langle |A_n|^2 \rangle = \frac{1}{T^2} \int_0^T \int_0^T \langle X(t)X(t') \rangle e^{i\omega_n(t-t')} dt dt'. \quad (\text{A.1})$$

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

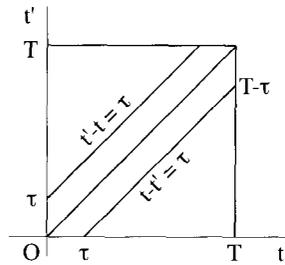


Fig. 1. Changement de variables d'intégration dans la formule (A.1).

Lorsque  $t > t'$ , on prend pour nouvelles variables d'intégration<sup>22</sup>  $t - t' = \tau$  et  $t'$ . L'intégration sur  $t'$  s'effectue de 0 à  $T - \tau$ , ce qui fournit une contribution à  $\langle |A_n|^2 \rangle$  égale à :

$$\frac{1}{T^2} \int_0^T (T - \tau) \kappa(\tau) e^{i\omega_n \tau} d\tau. \quad (\text{A.2})$$

De même, l'intégration de la partie  $t < t'$  donne une contribution à  $\langle |A_n|^2 \rangle$  égale à :

$$\frac{1}{T^2} \int_0^T (T - \tau) \kappa(-\tau) e^{-i\omega_n \tau} d\tau, \quad (\text{A.3})$$

c'est-à-dire à :

$$\frac{1}{T^2} \int_{-T}^0 (T + \tau) \kappa(\tau) e^{i\omega_n \tau} d\tau. \quad (\text{A.4})$$

<sup>22</sup> Le jacobien correspondant à ce changement de variables est égal à 1.

En regroupant les contributions (A.3) et (A.4) à  $\langle |A_n|^2 \rangle$ , on obtient :

$$\langle |A_n|^2 \rangle = \frac{1}{T} \int_{-T}^T \left(1 - \frac{|\tau|}{T}\right) \kappa(\tau) e^{i\omega_n \tau} d\tau. \quad (\text{A.5})$$

On reporte le résultat (A.5) dans l'expression (10.6) de la densité spectrale. On obtient ainsi :

$$S(\omega) = \lim_{T \rightarrow \infty} \int_{-T}^T \left(1 - \frac{|\tau|}{T}\right) \kappa(\tau) e^{i\omega \tau} d\tau. \quad (\text{A.6})$$

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

$$\boxed{S(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \kappa(\tau) e^{i\omega \tau} d\tau.} \quad (\text{A.7})$$

On a aussi, inversement :

$$\boxed{\kappa(\tau) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} S(\omega) e^{-i\omega \tau} d\omega.} \quad (\text{A.8})$$

L'ensemble des deux relations (A.7) et (A.8) constitue le théorème de Wiener-Khintchine.

Étant donnée l'inégalité :

$$\int_{-T}^T \left(1 - \frac{|\tau|}{T}\right) |\kappa(\tau)| d\tau \leq \int_{-T}^T |\kappa(\tau)| d\tau, \quad (\text{A.9})$$

une condition suffisante de validité du théorème est que l'intégrale  $\int_{-\infty}^{\infty} |\kappa(\tau)| d\tau$  soit convergente<sup>23</sup>.

---

<sup>23</sup> On retrouve ici une condition suffisante pour que le processus soit ergodique en moyenne.

## Bibliographie

W. FELLER, *An introduction to probability theory and its applications*, Vol. 1, Wiley, New-York, third edition, 1968 ; Vol. 2, Wiley, New York, second edition, 1971.

C.W. GARDINER, *Handbook of stochastic methods*, Springer-Verlag, Berlin, second edition, 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*, North-Holland, Amsterdam, second edition, 1992.

R. KUBO, M. TODA and N. HASHITSUME, *Statistical physics II : nonequilibrium statistical mechanics*, Springer-Verlag, Berlin, second edition, 1991.

P. LÉVY, *Théorie de l'addition des variables aléatoires*, Gauthier-Villars, Paris, 1954.

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, New York, 1984.

L.E. REICHL, *A modern course in statistical physics*, Wiley, New York, second edition, 1998.

F. REIF, *Fundamentals of statistical and thermal physics*, McGraw-Hill, New York, 1965.

## Références

N. WIENER, Generalized harmonic analysis, *Acta Math.* **55**, 117 (1930).

A. KHINTCHINE, Korrelationstheorie der stationären stochastischen Prozesse, *Math. Ann.* **109**, 604 (1934).

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.

J.-P. BOUCHAUD and A. GEORGES, Anomalous diffusion in disordered media : statistical mechanisms, models and physical applications, *Phys. Rep.* **195**, 127 (1990).



## Chapitre 2

# Thermodynamique linéaire des processus irréversibles

*La thermodynamique des processus irréversibles est une théorie macroscopique traitant des états et des processus dans les systèmes hors d'équilibre. Elle permet, du moins lorsque les écarts à l'équilibre ne sont pas trop importants, de disposer d'un traitement unifié des phénomènes de transport et des processus de relaxation. Cette théorie dépasse donc le cadre de la thermodynamique à l'équilibre, où seuls peuvent être pris en compte les processus « réversibles » au cours desquels le système est supposé se trouver à chaque instant dans un état d'équilibre. Hors de l'équilibre, les processus irréversibles jouent un rôle essentiel. Par exemple, un système maintenu hors d'équilibre par des contraintes appliquées réagit en étant traversé par des flux. Il est le siège de phénomènes de transport. Ou bien, après avoir été soumis à des contraintes appliquées, un système revient à l'équilibre une fois celles-ci supprimées. Il s'agit 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 de particules chargées, 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 linéaires du transport. On peut citer 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 de matière (A. Fick, 1855) . . . Ces lois font intervenir des coefficients de transport mesurés expérimentalement.*

*La description théorique de ces phénomènes 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 de coefficients indépendants : c'est le principe de Curie (P. Curie, 1894). La théorie générale a fait de grands progrès grâce à L. Onsager (1931), qui a établi des relations de symétrie ou d'antisymétrie, dites relations de réciprocité, entre les coefficients cinétiques. Enfin, la thermodynamique des processus irréversibles a pris sa forme actuelle à la suite des travaux de plusieurs physiciens, parmi lesquels I. Prigogine qui a établi en 1945 le théorème du minimum de la production d'entropie caractérisant les états stationnaires hors d'équilibre.*

## 1. Quelques rappels de thermodynamique à l'équilibre

### 1.1. Principe de maximum de l'entropie

Dans sa formulation moderne, due à H.B. Callen (1960), la thermodynamique à l'équilibre se déduit d'un postulat sur l'existence et la propriété de maximum de l'entropie. Ce postulat est équivalent aux principes usuels 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 à l'échelle macroscopique par un certain nombre de variables extensives  $X_i$ . Pour chacun des états d'équilibre, on peut définir une grandeur, appelée entropie et notée  $S$ , fonction positive, continue et différentiable des variables  $X_i$  :

$$S = S(X_i). \quad (1.1)$$

Cette fonction possède la propriété d'additivité (ou 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 variables  $X_i$  relatives aux sous-systèmes. Ces changements doivent être compatibles avec les contraintes restantes, ainsi qu'avec les lois de conservation. Les valeurs prises à l'équilibre par les variables extensives dans l'état d'équilibre atteint après relâchement d'une ou de plusieurs contraintes internes correspondent au maximum de l'entropie compatible avec les contraintes restantes ».

### 1.2. Variables conservées, forces conjuguées et équations d'état

Parmi les variables extensives  $X_i$  figure l'énergie interne  $E$ . Pour un système fluide, le volume  $V$  et le nombre de molécules  $N$  sont également des variables extensives. Dans le cas d'un mélange, il faut prendre en compte, parmi les variables extensives, les nombres de molécules  $N_i$  des différents constituants.

Lorsqu'un système est composé de plusieurs 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 variables sont des *variables conservées* : le changement de l'une d'entre elles est compensé par un changement opposé de la somme des variables correspondantes relatives aux autres sous-systèmes. Dans le cas d'un mélange fluide, il en est ainsi de  $E$ , de  $V$ , et (en l'absence de réactions chimiques) des  $N_i$ .

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 convient alors d'introduire, au lieu des variables extensives elles-mêmes, leurs densités par unité de volume. Dans le cas d'un fluide, on introduit ainsi l'énergie par unité de volume  $\epsilon(\mathbf{r})$  et le nombre de particules par unité de volume  $n(\mathbf{r})$ .

La relation fondamentale (1.1) contient toute l'information thermodynamique concernant le système. La différentielle de l'entropie s'écrit :

$$dS = \sum_i \frac{\partial S}{\partial X_i} dX_i, \quad (1.2)$$

ou encore :

$$dS = \sum_i F_i dX_i, \quad (1.3)$$

(relation de Gibbs). Les  $F_i$  sont les variables intensives conjuguées des quantités conservées  $X_i$ . Les relations :

$$F_i = \frac{\partial S}{\partial X_i} \quad (1.4)$$

sont les *équations d'état* du système. Pour un mélange fluide en équilibre en l'absence de réactions chimiques, la relation (1.1) s'écrit :

$$S = S(E, V, N_i). \quad (1.5)$$

La relation de Gibbs correspondante est :

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{\mathcal{P}}{T} dV - \sum_i \frac{\mu_i}{T} dN_i, \quad (1.6)$$

où  $T$  et  $\mathcal{P}$  désignent la température et la pression, et  $\mu_i$  le potentiel chimique par molécule du constituant  $i$ . Les variables intensives conjuguées de  $E$ ,  $V$  et  $N_i$  sont respectivement  $1/T$ ,  $\mathcal{P}/T$  et  $-\mu_i/T$ .

## 2. Description des processus irréversibles : affinités et flux

Les processus physiques réels, irréversibles, font toujours intervenir des états hors d'équilibre. Nous allons introduire les *forces généralisées* ou *affinités* produisant des processus irréversibles au sein d'un système, ainsi que les *flux* traduisant la *réponse* du système à ces affinités. Les affinités et les flux sont les quantités fondamentales dans la description des processus irréversibles. Pour les définir, il faut disposer d'une paramétrisation convenable du système hors d'équilibre. Celle-ci se fait en termes des *variables lentes*.

### 2.1. 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, certaines variables extensives  $X_i$  relatives aux sous-systèmes peuvent évoluer par relaxation interne, le système global atteint un état final d'équilibre maximisant 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  $X_i$ , on peut légitimement considérer que le système se trouve à chaque instant dans un état d'équilibre paramétré par les  $X_i$ . On définit alors une *entropie instantanée*  $S(X_i)$  à chaque étape de la relaxation des  $X_i$ . Cette séparation des variables en deux groupes suppose une séparation d'échelles de temps entre les variables microscopiques rapides et les variables lentes. L'existence d'échelles de temps séparées peut se traduire schématiquement par l'inégalité :

$$\tau_c \ll \tau_r, \quad (2.1)$$

dans laquelle  $\tau_c$  symbolise les temps caractéristiques d'évolution des variables microscopiques, et  $\tau_r$  les temps de relaxation des variables lentes.

### 2.2. Affinités et flux dans un système discret composé de deux sous-systèmes

Les processus irréversibles les plus intéressants se produisent dans des milieux continus. C'est par exemple le cas de 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 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 sous-systèmes. Comme l'ensemble est isolé et le couplage faible, on a :

$$X_i + X'_i = X_i^{(0)} = \text{Cste}. \quad (2.2)$$

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 :

$$S^{(0)} = S(X_i) + S'(X'_i). \quad (2.3)$$

Les valeurs d'équilibre de  $X_i$  et  $X'_i$  sont déterminées par le maximum de l'entropie totale (2.3), c'est-à-dire par la condition :

$$\left. \frac{\partial S^{(0)}}{\partial X_i} \right|_{X_i^{(0)}} = \left. \frac{\partial (S + S')}{\partial X_i} \right|_{X_i^{(0)}} = \frac{\partial S}{\partial X_i} - \frac{\partial S'}{\partial X'_i} = F_i - F'_i = 0. \quad (2.4)$$

Donc, si la quantité :

$$\mathcal{F}_i = F_i - F'_i \quad (2.5)$$

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

Prenons l'exemple de deux systèmes fluides séparés par une paroi diatherme<sup>1</sup>, et supposons que  $X_i$  représente l'énergie. L'affinité associée, dite affinité *conjuguée*, est  $(1/T) - (1/T')$ , où  $T$  et  $T'$  sont les températures de chacun des sous-systèmes. Si cette affinité est nulle, il n'y a pas d'échange de chaleur à travers la paroi diatherme. Si elle n'est pas nulle, il existe un échange de chaleur. De même, si la paroi est mobile et si  $X_i$  représente le volume, l'affinité conjugquée est  $(\mathcal{P}/T) - (\mathcal{P}'/T')$ , où  $\mathcal{P}$  et  $\mathcal{P}'$  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 la paroi est perméable et si  $X_i$  représente un nombre de molécules, l'affinité conjugquée est  $(\mu'/T') - (\mu/T)$ , où  $\mu$  et  $\mu'$  sont les potentiels chimiques par molécule de chacun des sous-systèmes. Si cette affinité n'est pas nulle, il y a un échange de molécules entre les deux sous-systèmes.

On caractérise la réponse du système à la force appliquée par la vitesse de variation de la grandeur extensive  $X_i$ . Le flux  $J_i$  est défini par :

$$J_i = \frac{dX_i}{dt} \quad (2.6)$$

Dans l'exemple ci-dessus, chaque flux s'annule si l'affinité conjugquée s'annule. Inversement, une affinité non nulle conduit à un flux conjugué non nul. De manière générale, c'est la relation entre les flux et les 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.

### 2.3. Production d'entropie

Il convient d'identifier correctement les affinités et les flux 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. L'entropie totale étant une fonction des variables extensives  $X_i$ , sa vitesse de

---

<sup>1</sup> Une paroi diatherme est une paroi permettant les échanges de chaleur.

variation, appelée *production d'entropie*, est de la forme :

$$\frac{dS^{(0)}}{dt} = \sum_i \frac{\partial S^{(0)}}{\partial X_i} \frac{dX_i}{dt}, \quad (2.7)$$

soit :

$$\boxed{\frac{dS^{(0)}}{dt} = \sum_i \mathcal{F}_i J_i.} \quad (2.8)$$

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<sup>2</sup>.

### 3. L'hypothèse de l'équilibre local

#### 3.1. Formulation

La thermodynamique des processus irréversibles traite de grands systèmes, considérés comme des milieux continus que l'on suppose à chaque instant en *équilibre local*. Autrement dit, on imagine qu'à chaque instant le système (qui dans son ensemble est hors d'équilibre) peut être divisé en cellules<sup>3</sup> de taille intermédiaire, assez petites pour que les grandeurs thermodynamiques y varient peu, mais assez grandes pour pouvoir être traitées comme des sous-systèmes thermodynamiques en contact avec leur environnement. Il est alors possible de définir des grandeurs thermodynamiques locales (uniformes à l'intérieur de chaque cellule, mais variant d'une cellule à l'autre).

#### 3.2. Entropie locale

L'entropie locale par unité de volume est désignée par  $\sigma(\mathbf{r})$ . En ce qui concerne les autres grandeurs extensives  $X_i$ , on introduit leurs densités locales par unité de volume<sup>4</sup>  $\xi_i(\mathbf{r})$  (par exemple, 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  $X_i$ , que l'on note respectivement  $s(\mathbf{r})$  et  $x_i(\mathbf{r})$ . Les densités locales par unité de volume et celles par unité de masse de chacune des grandeurs concernées sont reliées entre elles par des formules faisant intervenir  $\rho(\mathbf{r})$  :

$$\sigma(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})s(\mathbf{r}), \quad \xi_i(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})x_i(\mathbf{r}). \quad (3.1)$$

<sup>2</sup> Voir le paragraphe 4.4.

<sup>3</sup> On adopte ici la description *eulérienne*, dans laquelle les cellules sont des éléments de volume fixés. Chacune de ces cellules forme un système ouvert, échangeant notamment des particules avec les cellules qui l'environnent.

<sup>4</sup> La dépendance par rapport aux coordonnées d'espace apparaissant ici explicitement, l'indice  $i$  se rapporte uniquement à la nature de la variable considérée.

Selon l'hypothèse de l'équilibre local, l'entropie locale est, à chaque instant, la même fonction des grandeurs thermodynamiques locales que l'entropie à l'équilibre des grandeurs thermodynamiques globales. Autrement dit, selon cette hypothèse, la relation de Gibbs est également valable localement. On écrit ainsi :

$$dS = \int d\mathbf{r} \sum_i F_i(\mathbf{r}) d\xi_i(\mathbf{r}), \quad (3.2)$$

et :

$$d(\rho s) = \sum_i F_i d(\rho x_i). \quad (3.3)$$

Les variables intensives locales  $F_i(\mathbf{r})$  sont donc à chaque instant définies comme des dérivées fonctionnelles de  $S$  :

$$F_i(\mathbf{r}) = \frac{\partial \sigma(\mathbf{r})}{\partial \xi_i(\mathbf{r})} = \frac{\delta S}{\delta \xi_i(\mathbf{r})}. \quad (3.4)$$

C'est ainsi, par exemple, que l'on définit dans un mélange fluide une température locale  $T(\mathbf{r})$ , une pression locale  $\mathcal{P}(\mathbf{r})$ , et un potentiel chimique local  $\mu_i(\mathbf{r})$  pour les molécules d'espèce  $i$ . Les relations (3.4) sont les *équations d'état locales*. Elles ne dépendent pas de la présence de gradients : en effet, la relation de Gibbs locale (3.2) ayant la même forme que la relation de Gibbs à l'équilibre (1.3), les équations d'état locales (3.4) ont la même forme que les équations d'état à l'équilibre (1.4).

Dans le cas d'un fluide, le mécanisme assurant la tendance vers un équilibre peut être décrit en termes de collisions entre les molécules. Il ne peut y avoir équilibre local que si ces collisions sont suffisamment fréquentes<sup>5</sup>.

### 3.3. Critère général de validité

La subdivision d'un système en cellules d'équilibre local peut se faire sur une base physique s'il existe une longueur intrinsèque  $\lambda$  telle que le nombre  $N_\lambda = (N/V)\lambda^3$  de particules dans une cellule de volume  $\lambda^3$  n'ait que de petites fluctuations relatives ( $\delta N_\lambda/N_\lambda \ll 1$ ). Dans ce cas, on peut traiter la cellule d'équilibre local de taille  $\lambda$  comme un système thermodynamique. Une telle échelle de longueur intrinsèque peut être définie dans les gaz comme la distance typique parcourue par une molécule entre deux collisions successives. Cette distance est appelée *libre parcours moyen*<sup>6</sup> et désignée en général par  $\ell$ . On

---

<sup>5</sup> Ainsi peut-il ne pas y avoir équilibre local dans un gaz très raréfié, où il n'y a pas suffisamment de collisions pour thermaliser les molécules (un tel gaz est appelé *gaz de Knudsen*).

<sup>6</sup> Voir les chapitres 5 et 7.

peut alors choisir<sup>7</sup>  $\lambda = \ell$ .

Les cellules d'équilibre local sont ouvertes au transport d'énergie et de matière. Pour que l'équilibre local soit maintenu en présence de gradients appliqués, ceux-ci doivent induire dans chaque cellule des changements relatifs des variables thermodynamiques inférieurs ou égaux aux fluctuations à l'équilibre de celles-ci. Un critère général d'équilibre local pourra donc être le suivant : si une variable thermodynamique locale  $\Pi$  a des fluctuations à l'équilibre  $\delta\Pi_{\text{éq}}$  dans une cellule de taille  $\lambda$ , et si un gradient extérieur produit un changement  $\lambda|\nabla\Pi| = \Delta\Pi$  de cette variable sur une distance  $\lambda$ , l'équilibre local pour la variable  $\Pi$  pourra être considéré comme maintenu si l'on a<sup>8</sup> :

$$\frac{\Delta\Pi}{\Pi} < \frac{\delta\Pi_{\text{éq}}}{\Pi} \ll 1. \quad (3.5)$$

## 4. Affinités et flux dans un milieu continu en équilibre local

### 4.1. Équations de bilan : bilan global et bilan local

Considérons un système macroscopique constitué par un milieu continu confiné dans un volume  $V$  borné par une surface fermée  $\Sigma$ . Chaque grandeur thermodynamique extensive<sup>9</sup> (conservée ou non)  $A(t)$  peut s'écrire sous la forme :

$$A(t) = \int_V \rho(\mathbf{r}, t) a(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}, \quad (4.1)$$

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

<sup>7</sup> Par exemple, dans le cas de l'argon à la température ambiante et à la pression atmosphérique, la densité est  $n \sim 3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  et le libre parcours moyen  $\ell \sim 10^{-5} \text{ cm}$ , de sorte que le nombre de molécules dans une cellule d'équilibre local est  $N_\lambda = n\ell^3 \sim 3 \times 10^4$ . Ce nombre est assez grand pour que l'on puisse négliger les fluctuations et faire de la thermodynamique : les fluctuations relatives  $\delta N_\lambda / N_\lambda$  sont d'ordre  $N_\lambda^{-1/2}$  (voir le complément 2.A), soit  $5 \times 10^{-3}$ .

<sup>8</sup> Examinons par exemple le critère (3.5), 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 :

$$\frac{\ell|\nabla T|}{T} < \frac{\delta T_{\text{éq}}}{T} \sim N_\lambda^{-1/2} \sim 5 \times 10^{-3}.$$

En reprenant la valeur du libre parcours moyen citée en note 6, on trouve que l'hypothèse de l'équilibre local en température reste valable tant que le gradient de température ne dépasse pas  $10^5 \text{ K.cm}^{-1}$  (ce qui assure de fait à cette hypothèse un large domaine de validité).

<sup>9</sup> La notion de grandeur extensive n'est toutefois 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.

Plus précisément, on s'intéresse ici aux bilans dans un milieu fluide en l'absence de réactions chimiques<sup>10</sup>. Dans le cas de la masse, de l'énergie et de l'entropie,  $A(t)$  est de caractère scalaire, tandis que dans le cas de la quantité de mouvement,  $A(t)$  est de caractère vectoriel. Pour une grandeur scalaire<sup>11</sup>, l'équation de bilan global s'écrit :

$$\frac{dA(t)}{dt} + \int_{\Sigma} \mathbf{J}_A \cdot \boldsymbol{\nu} d\Sigma = \int_V \sigma_A dr, \quad (4.2)$$

où  $\boldsymbol{\nu}$  représente le vecteur unitaire normal à la surface  $\Sigma$  et orienté vers l'extérieur. Dans l'équation (4.2),  $\sigma_A$  est la *densité de source* (ou, le cas échéant, la *densité de puits*) de  $A$ , et  $\mathbf{J}_A$  est la *densité de courant*, ou *densité de flux*<sup>12</sup>, de  $A$ . En utilisant la formule de Green, on réécrit l'équation (4.2) sous la forme équivalente :

$$\frac{dA(t)}{dt} + \int_V (\nabla \cdot \mathbf{J}_A) dr = \int_V \sigma_A dr. \quad (4.3)$$

L'équation (4.3) étant valable quel que soit le volume  $V$ , on en déduit l'équation de bilan local de la grandeur  $A$  :

$$\frac{\partial(\rho a)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_A = \sigma_A. \quad (4.4)$$

#### 4.2. Bilan local des grandeurs extensives conservées

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 local (4.4) prend la forme d'une équation de conservation, dite *équation de continuité* :

$$\frac{\partial(\rho x_i)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_i = 0. \quad (4.5)$$

Dans l'équation (4.5),  $\mathbf{J}_i$  désigne le flux de  $X_i$ .

#### 4.3. Bilan local de l'entropie : 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 :

$$\frac{dS}{dt} + \int_{\Sigma} \mathbf{J}_S \cdot \boldsymbol{\nu} d\Sigma = \int_V \sigma_S dr, \quad (4.6)$$

<sup>10</sup> Voir aussi le chapitre 7.

<sup>11</sup> 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 une équation de conservation) est plus compliquée. Notamment, la densité de flux correspondante est un tenseur (voir à ce sujet le chapitre 7).

<sup>12</sup> Aucune ambiguïté n'étant possible, l'usage est de laisser de côté le mot densité, et de parler de courant ou de flux.

est de la forme :

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_{\text{éch}}}{dt} + \frac{dS_{\text{int}}}{dt}. \quad (4.7)$$

Le terme  $dS_{\text{éch}}/dt = - \int_{\Sigma} \mathbf{J}_S \cdot \boldsymbol{\nu} d\Sigma$  est la contribution à  $dS/dt$  due à l'échange d'entropie entre le système et son environnement. Le terme  $dS_{\text{int}}/dt = \int_V \sigma_S d\mathbf{r}$ , appelé production d'entropie, 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 environnement<sup>13</sup>. C'est donc une quantité positive ou nulle. Les phénomènes irréversibles, qui contribuent à une production d'entropie strictement positive, sont aussi appelés *phénomènes dissipatifs*.

L'équation de bilan local associée à l'équation (4.6) est :

$$\frac{\partial(\rho s)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_S = \sigma_S. \quad (4.8)$$

Dans l'équation (4.8),  $\mathbf{J}_S$  et  $\sigma_S \geq 0$  sont respectivement le flux d'entropie et la source d'entropie.

#### 4.4. Affinités et flux. Source d'entropie dans un milieu continu

Pour identifier les affinités et les flux, il est nécessaire de disposer d'une expression explicite de la source d'entropie. Nous étudierons ici le cas particulier d'un milieu continu dans lequel les seuls flux mis en jeu, produits par des forces appropriées, sont le flux d'énergie et les flux de particules de chacun des constituants. Cette approche simplifiée, si elle ne permet pas de traiter de problèmes tels que la dissipation dans les fluides visqueux, présente l'intérêt de faire apparaître facilement la structure de l'expression de  $\sigma_S$ .

Selon l'hypothèse de l'équilibre local, l'entropie locale est la même fonction des grandeurs thermodynamiques locales que l'entropie à l'équilibre des grandeurs thermodynamiques globales. Sa différentielle est donc de la forme (3.3), ce qui suggère de définir par analogie le flux d'entropie  $\mathbf{J}_S$  comme :

$$\mathbf{J}_S = \sum_i F_i \mathbf{J}_i, \quad (4.9)$$

où  $\mathbf{J}_i$  est le flux de la grandeur extensive conservée  $X_i$ . Le premier terme intervenant dans la formule (4.8) pour  $\sigma_S$  est, d'après l'équation (3.3) :

$$\frac{\partial(\rho s)}{\partial t} = \sum_i F_i \frac{\partial(\rho x_i)}{\partial t}. \quad (4.10)$$

---

<sup>13</sup> L'environnement est un thermostat ou un réservoir avec lequel le système est en contact. Il est considéré 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.

Le second terme se calcule comme suit :

$$\nabla \cdot \mathbf{J}_S = \nabla \cdot \left( \sum_i F_i \mathbf{J}_i \right) = \sum_i \nabla F_i \cdot \mathbf{J}_i + \sum_i F_i \nabla \cdot \mathbf{J}_i. \quad (4.11)$$

La source d'entropie  $\sigma_S$  (formule (4.8)) s'écrit alors :

$$\sigma_S = \sum_i F_i \frac{\partial(\rho x_i)}{\partial t} + \sum_i \nabla F_i \cdot \mathbf{J}_i + \sum_i F_i \nabla \cdot \mathbf{J}_i. \quad (4.12)$$

D'après les équations de continuité (4.5) pour les variables extensives conservées, le premier et le troisième terme de l'expression (4.12) de  $\sigma_S$  se compensent. On en déduit :

$$\sigma_S = \sum_i \nabla F_i \cdot \mathbf{J}_i. \quad (4.13)$$

Introduisant alors l'affinité  $\mathcal{F}_i$  définie par :

$$\boxed{\mathcal{F}_i = \nabla F_i}, \quad (4.14)$$

on écrit finalement la source d'entropie sous la forme :

$$\boxed{\sigma_S = \sum_i \mathcal{F}_i \cdot \mathbf{J}_i}. \quad (4.15)$$

Comme dans un système discret, la source d'entropie possède la structure bilinéaire de somme des produits de chaque flux par l'affinité conjuguée. Les flux sont les densités de courant  $\mathbf{J}_i$  des variables extensives conservées (et non pas leurs dérivées par rapport au temps comme dans un système discret). Quant aux affinités  $\mathcal{F}_i$ , ce sont les gradients des variables intensives locales (et non pas, comme dans le cas discret, les différences entre les valeurs de celles-ci dans deux sous-systèmes voisins). Plus précisément, on a :

$$\sigma_S = \mathbf{J}_E \cdot \nabla \left( \frac{1}{T} \right) + \sum_i \mathbf{J}_{N_i} \cdot \nabla \left( -\frac{\mu_i}{T} \right), \quad (4.16)$$

où  $\mathbf{J}_E$  désigne le flux d'énergie et  $\mathbf{J}_{N_i}$  le flux de particules du constituant  $i$ . On réécrit souvent l'expression de  $\sigma_S$  en faisant intervenir le flux d'entropie. Celui-ci est relié à  $\mathbf{J}_E$  et aux  $\mathbf{J}_{N_i}$  par la formule (4.9), qui s'écrit plus explicitement :

$$\mathbf{J}_S = \frac{1}{T} \mathbf{J}_E - \sum_i \frac{\mu_i}{T} \mathbf{J}_{N_i}. \quad (4.17)$$

Il vient ainsi<sup>14</sup> :

$$\sigma_S = -\frac{1}{T} \mathbf{J}_S \cdot \nabla T - \frac{1}{T} \sum_i \mathbf{J}_{N_i} \cdot \nabla \mu_i. \quad (4.18)$$

Revenons à la formule (4.15) pour  $\sigma_S$ . Établie dans le cas particulier d'un fluide dans lequel les seuls flux mis en jeu sont le flux d'énergie et les flux de particules de chacun des constituants, cette expression ne constitue pas la forme la plus générale de la source d'entropie dans un milieu continu. En effet, différents types de processus irréversibles, de caractères tensoriels différents, peuvent se produire dans un tel milieu. Les réactions chimiques sont des processus scalaires, le transport de chaleur et le transport 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.

## 5. Réponse linéaire

Dans un milieu continu en équilibre local, les flux en un point donné de l'espace et à un instant donné sont déterminés par les valeurs des affinités en ce point et à cet instant<sup>15</sup> :

$$J_i(\mathbf{r}, t) = J_i[\mathcal{F}_1(\mathbf{r}, t), \mathcal{F}_2(\mathbf{r}, t), \dots]. \quad (5.1)$$

La réponse du système est locale et instantanée, ce qui suppose que les grandeurs concernées varient suffisamment lentement dans l'espace et dans le temps. La formule (5.1) exprime le fait que chaque flux peut dépendre non seulement de l'affinité conjuguée (« effet direct »), mais aussi des autres affinités (« effets indirects »).

Près de l'équilibre, cette formule peut s'écrire sous la forme d'un développement limité des flux en fonction des affinités. Comme les flux sont nuls si les affinités sont nulles, ce développement ne possède pas de terme constant. Lorsque les écarts à l'équilibre sont faibles<sup>16</sup>, le développement peut être limité au premier ordre :

$$J_i(\mathbf{r}, t) = \sum_k L_{ik} \mathcal{F}_k(\mathbf{r}, t). \quad (5.2)$$

Les quantités :

$$L_{ik} = \frac{\partial J_i}{\partial \mathcal{F}_k}, \quad (5.3)$$

<sup>14</sup> Cet exemple montre qu'affinités et flux ne sont pas définis de manière unique.

<sup>15</sup> 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.

<sup>16</sup> 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.

appelées *coefficients cinétiques*, sont déterminées par les valeurs à l'équilibre des variables intensives  $F_i$  (telles que la température ou la pression) et ne dépendent pas des contraintes maintenant le système hors d'équilibre (telles que les gradients de température ou de pression) :

$$L_{ik} = L_{ik}(F_1, F_2, \dots). \quad (5.4)$$

La *matrice des coefficients cinétiques*  $\mathbf{L}$  d'éléments  $L_{ik}$  caractérise la *réponse linéaire* du système.

En régime linéaire, compte tenu de la forme (5.2) des flux, la source d'entropie, somme des produits de chaque flux par l'affinité conjuguée, s'écrit sous la forme :

$$\sigma_S = \sum_{ik} L_{ik} \mathcal{F}_i \mathcal{F}_k. \quad (5.5)$$

Comme  $\sigma_S$  est positive ou nulle, les éléments de la matrice  $\mathbf{L}$  vérifient les inégalités :

$$L_{ii} \geq 0, \quad L_{ii} L_{kk} \geq \frac{1}{4} (L_{ik} + L_{ki})^2. \quad (5.6)$$

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

$$\sigma_S = \sum_{ik} L_{ik} \mathcal{F}_i \mathcal{F}_k = \sum_{ik} L_{ik}^{(s)} \mathcal{F}_i \mathcal{F}_k. \quad (5.7)$$

Dans le cas d'effets impliquant des variations rapides des affinités dans l'espace et dans le temps, il peut ne pas y avoir équilibre local. Les relations de réponse linéaire ne prennent pas alors la forme (5.2), mais font intervenir des coefficients cinétiques *non locaux* et *retardés* (ce qui signifie que les flux en un point donné de l'espace et à un instant donné dépendent des affinités aux autres points de l'espace et aux instants antérieurs à l'instant considéré). De tels effets se situent au-delà du cadre de la thermodynamique linéaire des processus irréversibles. Ils seront étudiés en physique statistique à l'aide de la théorie de la réponse linéaire<sup>17</sup>.

## 6. Quelques exemples simples de coefficients de transport

Les variables en termes desquelles sont habituellement exprimés les résultats expérimentaux ne sont pas celles intervenant dans les équations théoriques générales formulées, quant à elles, 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  $\nabla T$  plutôt qu'en fonction de l'affinité  $\nabla(1/T)$ . Ainsi, au lieu des coefficients cinétiques  $L_{ik}$ , on utilise plutôt en pratique des

<sup>17</sup> Voir les chapitres 15 et 16.

coefficients de transport (qui leur sont reliés). À titre d'exemples simples, nous allons présenter les coefficients de transport intervenant dans les lois d'Ohm, de Fick et de Fourier, et discuter leurs relations avec les coefficients cinétiques<sup>18</sup>.

### 6.1. Conductivité électrique

Un champ électrique  $\mathbf{E}$  est appliqué à un gaz de particules chargées, ou bien aux électrons d'un métal ou aux porteurs de charge d'un semi-conducteur. On suppose pour simplifier qu'il existe un seul type de porteurs<sup>19</sup>. Le système est supposé macroscopiquement neutre (la densité des porteurs est donc uniforme) et maintenu à température uniforme. Dans ces conditions, le milieu est traversé par un courant électrique, dont la densité  $\mathbf{J}$  dépend linéairement du champ  $\mathbf{E}$  si ce dernier n'est pas trop intense. C'est la *loi d'Ohm*,

$$\mathbf{J} = \underline{\sigma} \cdot \mathbf{E}, \quad (6.1)$$

où  $\underline{\sigma}$  est la *tenseur de conductivité électrique*, de composantes  $\sigma_{\alpha\beta}$ .

Pour des porteurs de 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*<sup>20</sup>.

Supposons pour simplifier le milieu isotrope. Le tenseur  $\underline{\sigma}$  est alors proportionnel à la matrice unité :  $\sigma_{\alpha\beta} = \sigma\delta_{\alpha\beta}$  (il en est de même dans un milieu cristallin de symétrie cubique). Le scalaire  $\sigma$  est la *conductivité électrique*. La loi d'Ohm (6.1) devient simplement :

$$\mathbf{J} = \sigma\mathbf{E}, \quad (6.2)$$

tandis que la formule (5.2) de la théorie générale s'écrit :

$$\mathbf{J}_N = L_{NN}\nabla\left(-\frac{\bar{\mu}}{T}\right). \quad (6.3)$$

<sup>18</sup> Voir aussi à ce sujet le chapitre 6, dans lequel ces coefficients de transport, ainsi que les coefficients cinétiques, sont calculés pour un gaz de Lorentz de particules chargées (c'est-à-dire un gaz de particules chargées effectuant des collisions sur des centres diffuseurs fixes).

<sup>19</sup> Dans un métal ou dans un semi-conducteur fortement dopé de type  $n$ , les porteurs sont des électrons de charge  $e$  ( $e < 0$ ), tandis que dans un semi-conducteur fortement dopé de type  $p$ , ce sont des trous de charge  $-e$ . Dans un semi-conducteur intrinsèque, il faudrait ajouter les contributions des différents types de porteurs, électrons et trous.

<sup>20</sup> En effet, il est alors nécessaire d'inclure dans l'énergie libre  $F$  l'énergie électrostatique des porteurs de charge, égale à  $q\phi$  par particule. En dérivant  $F$  par rapport au nombre de particules, on obtient, non pas le potentiel chimique  $\mu$ , mais le potentiel électrochimique  $\bar{\mu} = \mu + q\phi$ .

À température et densité de porteurs uniformes, le gradient de potentiel électrochimique est  $\nabla\bar{\mu} = -q\mathbf{E}$ . La comparaison des formules (6.2) et (6.3) permet donc de relier  $\sigma$  et  $L_{NN}$  :

$$\sigma = \frac{q^2}{T} L_{NN}. \quad (6.4)$$

### 6.2. Coefficient de diffusion

On considère des particules dissoutes ou suspendues dans un fluide<sup>21</sup>, en l'absence de mouvements de convection. Si, à cause d'une perturbation extérieure ou d'une fluctuation spontanée, leur densité n'est pas uniforme, il apparaît un flux de particules tendant à rétablir l'homogénéité spatiale de la densité. C'est le phénomène de diffusion de matière. À température uniforme, le flux de particules  $\mathbf{J}_N$  dépend linéairement du gradient de densité  $\nabla n$  si celui-ci n'est pas trop grand. C'est la *loi de Fick*,

$$\mathbf{J}_N = -\underline{D} \cdot \nabla n, \quad (6.5)$$

où  $\underline{D}$  est le *tenseur de diffusion*, de composantes  $D_{\alpha\beta}$ .

Dans un milieu isotrope ou de symétrie cubique, le tenseur  $\underline{D}$  est proportionnel à la matrice unité :  $D_{\alpha\beta} = D\delta_{\alpha\beta}$ . Le scalaire  $D$  est le *coefficient de diffusion*. La loi de Fick (6.5) devient simplement :

$$\mathbf{J}_N = -D\nabla n, \quad (6.6)$$

tandis que la formule (5.2) de la théorie générale s'écrit :

$$\mathbf{J}_N = L_{NN} \nabla \left( -\frac{\mu}{T} \right). \quad (6.7)$$

Dans le cas d'un mélange dilué en équilibre mécanique à température uniforme, le gradient de potentiel chimique ne dépend que du gradient de densité du soluté :

$$\nabla\mu = \left. \frac{\partial\mu}{\partial n} \right|_T \nabla n. \quad (6.8)$$

La comparaison des formules (6.6) et (6.7) permet alors de relier  $D$  et  $L_{NN}$  :

$$D = \left. \frac{1}{T} \frac{\partial\mu}{\partial n} \right|_T L_{NN}. \quad (6.9)$$

---

<sup>21</sup> Le mélange considéré est supposé binaire. On se limite ici au cas où les molécules dissoutes ou suspendues sont relativement peu nombreuses par rapport aux autres molécules. Alors le mélange binaire, dilué, est constitué d'un soluté dans un solvant.

### 6.3. Relation d'Einstein

La formule (6.9) s'applique aussi au coefficient de diffusion d'un gaz de particules chargées. Dans ce contexte, en éliminant  $L_{NN}$  entre les formules (6.4) et (6.9), on obtient une relation entre  $D$  et  $\sigma$  :

$$D = \sigma \frac{1}{q^2} \left. \frac{\partial \mu}{\partial n} \right|_T. \quad (6.10)$$

Il est usuel d'introduire la *mobilité de dérive*  $\mu_D$  des porteurs de charge, définie comme le rapport entre leur vitesse moyenne en régime stationnaire et le champ électrique. Cette quantité, microscopique, est directement reliée à la conductivité électrique (quantité macroscopique) :

$$\sigma = nq\mu_D. \quad (6.11)$$

La formule (6.10) prend la forme d'une relation entre  $D$  et  $\mu_D$  :

$$\boxed{D = \mu_D \frac{n}{q} \left. \frac{\partial \mu}{\partial n} \right|_T}. \quad (6.12)$$

L'existence d'une telle relation conduit à penser qu'au voisinage de l'équilibre la réponse linéaire à une perturbation extérieure (réponse caractérisée ici 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<sup>22</sup>.

Pour donner un caractère plus concret à la formule (6.12), il convient d'explicitier la dérivée thermodynamique  $(\partial\mu/\partial n)_T$ . Nous allons le faire dans deux cas particuliers, celui d'un gaz non dégénéré (par exemple le gaz d'électrons dans un semi-conducteur non dégénéré), et celui d'un gaz fortement dégénéré (tel que le gaz d'électrons dans un métal). Dans les deux cas, nous considérerons pour simplifier que les porteurs de charge sont des particules sans interactions.

- *Gaz non dégénéré de porteurs de charges*

Les porteurs sont considérés comme formant un gaz parfait classique. Quelle que soit la dimensionnalité du système, on a :

$$\left. \frac{\partial \mu}{\partial n} \right|_T = \frac{kT}{n} \quad (6.13)$$

---

<sup>22</sup> Voir les chapitres 13 et 14.

( $k$  désigne la constante de Boltzmann). La formule (6.12) prend dans ce cas le nom de *relation d'Einstein*<sup>23</sup> :

$$\boxed{\frac{D}{\mu_D} = \frac{kT}{q}} \quad (6.14)$$

- *Gaz de fermions à  $T = 0$*

On considère un gaz parfait de fermions de masse  $m$ . À température nulle, son potentiel chimique  $\mu$  n'est autre que l'énergie de Fermi  $\epsilon_F = \hbar^2 k_F^2 / 2m$ . Le vecteur d'onde de Fermi  $k_F$  est déterminé par la densité  $n$  du gaz, soit (à trois dimensions)  $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$ . On a :

$$\left. \frac{\partial \mu}{\partial n} \right|_{T=0} = \frac{1}{2n(\epsilon_F)}, \quad (6.15)$$

où  $n(\epsilon_F) = \pi^{-2} 2^{-1/2} (m/\hbar^2)^{3/2} \epsilon_F^{1/2}$  est la densité d'états en énergie par unité de volume et par direction de spin au niveau de Fermi. La formule (6.12) s'écrit dans ce cas :

$$\frac{D}{\mu_D} = \frac{2}{3} \frac{\epsilon_F}{q}, \quad (6.16)$$

soit, à l'aide de la température de Fermi<sup>24</sup>  $T_F$  :

$$\boxed{\frac{D}{\mu_D} = \frac{kT_F}{q}} \quad (6.17)$$

#### 6.4. Conductivité thermique d'un solide isolant

On applique un gradient de température  $\nabla T$  à un solide isolant. Il en résulte un flux d'énergie  $\mathbf{J}_E$ , qui dépend linéairement du gradient de température si celui-ci n'est pas trop fort. C'est la *loi de Fourier*,

$$\boxed{\mathbf{J}_E = -\underline{\kappa} \cdot \nabla T,} \quad (6.18)$$

où  $\underline{\kappa}$  est le *tenseur de conductivité thermique*, de composantes  $\kappa_{\alpha\beta}$ . Le matériau étant isolant, la conduction de la chaleur s'effectue uniquement *via* les phonons

<sup>23</sup> La relation d'Einstein sera étudiée dans différents contextes par la suite (voir le chapitre 6, le chapitre 10 consacré au mouvement brownien, et le chapitre 16).

<sup>24</sup> À trois dimensions, la température de Fermi est définie par  $\epsilon_F = \frac{3}{2} kT_F$ . La relation (6.17) est formellement similaire à la relation d'Einstein (6.14),  $T$  y étant remplacée par  $T_F$ .

(quasi-particules associées aux modes de vibration de réseau). Comme le nombre de phonons n'est pas conservé, leur potentiel chimique est nul. C'est la raison pour laquelle le flux d'énergie ne contient pas de terme<sup>25</sup> en  $\nabla(-\mu/T)$ .

Si le milieu est isotrope ou de symétrie cubique, le tenseur  $\underline{\kappa}$  est proportionnel à la matrice unité :  $\kappa_{\alpha\beta} = \kappa\delta_{\alpha\beta}$ . Le scalaire  $\kappa$  est la *conductivité thermique* de l'isolant. La loi de Fourier (6.18) se réduit à :

$$\mathbf{J}_E = -\kappa\nabla T, \quad (6.19)$$

tandis que la formule (5.2) de la théorie générale s'écrit :

$$\mathbf{J}_E = L_{EE}\nabla\left(\frac{1}{T}\right). \quad (6.20)$$

La comparaison des formules (6.19) et (6.20) permet de relier  $\kappa$  et  $L_{EE}$  :

$$\kappa = \frac{1}{T^2}L_{EE}. \quad (6.21)$$

## 7. Principe de Curie

Dans chacun des exemples discutés ci-dessus, une affinité donnée produit uniquement un flux de sa quantité conjuguée : il s'agit d'un effet direct. Dans d'autres cas, une affinité produit en outre des flux de quantités qui ne lui sont pas conjuguées : de tels effets sont qualifiés d'indirects. Dans les systèmes complexes, les phénomènes de transport sont ainsi fréquemment couplés. Par exemple, dans un mélange fluide, un gradient de température donne lieu, outre à un flux de chaleur, à un flux de diffusion. Ce phénomène s'appelle la *thermo-diffusion*<sup>26</sup>. Des phénomènes de transport couplés sont également mis en jeu dans les *effets thermoélectriques*, qui se produisent dans les métaux ou les semi-conducteurs<sup>27</sup>.

Dans la plupart des systèmes, 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 est énoncé traditionnellement 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 ». On entend ici par cause un système physique avec son environnement (champs extérieurs, champ de contraintes . . .), et par effet une propriété physique.

<sup>25</sup> La situation est différente dans un conducteur, où la conduction thermique est essentiellement due aux porteurs de charge (voir le complément 2.B).

<sup>26</sup> Voir le complément 2.C.

<sup>27</sup> Voir le complément 2.B.

Toutefois, le principe de Curie ne s'applique sous cette forme simple que si l'effet considéré est unique. S'il n'en est pas ainsi, un effet peut avoir moins d'éléments de symétrie que sa cause (en d'autres termes, une solution particulière d'un problème peut avoir moins d'éléments de symétrie que les données de ce problème). Dans le domaine linéaire, la formulation simple du principe de Curie est suffisante.

Le principe de Curie a plusieurs conséquences pour la thermodynamique linéaire des processus irréversibles, tant dans les milieux isotropes qu'anisotropes.

- *Milieux isotropes*

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 (5.2) la différence des ordres tensoriels entre les flux et les affinités était impaire, les coefficients cinétiques<sup>28</sup>  $L_{ik}^{\alpha\beta}$  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 cinétiques scalaires ou d'ordre tensoriel pair. Dans un milieu isotrope, le transport de quantités scalaires comme le nombre de particules ou l'énergie fait intervenir des tenseurs tels que  $L_{NN}^{\alpha\beta}$  ou  $L_{EE}^{\alpha\beta}$ , proportionnels à la matrice unité :  $L_{NN}^{\alpha\beta} = L_{NN}\delta_{\alpha\beta}$ ,  $L_{EE}^{\alpha\beta} = L_{EE}\delta_{\alpha\beta}$ . Il en est de même des tenseurs de conductivité électrique, de diffusion, et de conductivité thermique, qui sont respectivement de la forme  $\sigma_{\alpha\beta} = \sigma\delta_{\alpha,\beta}$ ,  $D_{\alpha\beta} = D\delta_{\alpha,\beta}$ , et  $\kappa_{\alpha\beta} = \kappa\delta_{\alpha,\beta}$ .

- *Milieux anisotropes*

Dans un milieu anisotrope, par exemple un milieu cristallin invariant par rapport à certaines transformations d'un groupe de symétrie, la prise en compte des propriétés de symétrie permet de réduire le nombre de coefficients cinétiques indépendants. Ainsi, dans un cristal cubique, les tenseurs  $L_{NN}^{\alpha\beta}$  et  $L_{EE}^{\alpha\beta}$  sont, comme dans un milieu isotrope, proportionnels à la matrice unité. Il en est de même des tenseurs de conductivité électrique, de diffusion, et de conductivité thermique.

## 8. Relations de réciprocité

En 1931, L. Onsager a avancé l'idée selon laquelle des relations de symétrie ou d'antisymétrie 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 linéaires. Les relations de réciprocité d'Onsager permettent en pratique de réduire le nombre d'expériences nécessaires pour mesurer les coefficients

---

<sup>28</sup> Les indices  $i, k \dots$  désignent ici la nature de la variable conservée, et les exposants  $\alpha, \beta \dots$  les composantes pertinentes.

de transport. Ces relations concernent les éléments non diagonaux de la matrice  $\mathbf{L}$ , c'est-à-dire les coefficients cinétiques décrivant des effets indirects. Elles proviennent fondamentalement de la réversibilité des équations microscopiques du mouvement, c'est-à-dire de leur invariance par renversement du temps<sup>29</sup> (à la condition toutefois, le cas échéant, de changer également le signe du champ magnétique et/ou du vecteur rotation).

Afin de pouvoir formuler les relations de réciprocité résultant de cette invariance, il convient tout d'abord de s'assurer que les affinités et les flux choisis ont une parité bien définie par rapport au renversement du temps. De manière générale, l'entropie ne dépendant pas de la direction du temps, la source d'entropie  $\sigma_S$  est une fonction impaire de  $t$ . De la structure générale de l'expression de  $\sigma_S$  (formule (4.15)), il résulte que, si les affinités et les flux ont une parité bien définie, chaque affinité est d'une parité opposée à celle de son flux conjugué. Des grandeurs telles que la densité d'énergie et la densité de particules sont invariantes par renversement du temps. On dit encore qu'elles sont paires ou que leur *signature* par rapport au renversement du temps est  $\epsilon_i = +1$ . Les flux 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  $\epsilon_i = -1$ . Son flux (tensoriel) est pair.

### 8.1. Relations d'Onsager

Pour des variables extensives conservées de densités  $x_i$  et  $x_k$  invariantes par renversement du temps, les relations d'Onsager sont des relations de symétrie exprimant l'égalité des coefficients cinétiques  $L_{ik}$  et  $L_{ki}$  :

$$\boxed{L_{ik} = L_{ki}.} \quad (8.1)$$

Considérons l'exemple d'un conducteur dans lequel existe un seul type de porteurs de charge, soumis à un gradient de température et à un gradient de potentiel électrochimique. Ces gradients produisent un flux de particules et un flux d'énergie. Les formules générales (5.2) s'écrivent sous la forme<sup>30</sup> :

$$\begin{cases} \mathbf{J}_N = L_{NN} \nabla \left( -\frac{\bar{\mu}}{T} \right) + L_{NE} \nabla \left( \frac{1}{T} \right) \\ \mathbf{J}_E = L_{EN} \nabla \left( -\frac{\bar{\mu}}{T} \right) + L_{EE} \nabla \left( \frac{1}{T} \right). \end{cases} \quad (8.2)$$

<sup>29</sup> 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.

<sup>30</sup> Le conducteur considéré est supposé pour simplifier être un milieu isotrope.

Les densités de particules et d'énergie étant invariantes par renversement du temps, on a la relation de symétrie<sup>31</sup> :

$$L_{EN} = L_{NE}. \quad (8.3)$$

### 8.2. Relations d'Onsager-Casimir

Les relations de réciprocité ont pris leur forme définitive en 1945 grâce à H.B.G. Casimir. Pour des variables extensives conservées de densités  $x_i$  et  $x_k$ , et de signatures  $\epsilon_i$  et  $\epsilon_k$ , les relations de réciprocité, dites *relations d'Onsager-Casimir*, s'écrivent :

$$L_{ik} = \epsilon_i \epsilon_k L_{ki}. \quad (8.4)$$

Selon le signe du produit  $\epsilon_i \epsilon_k$ , les relations d'Onsager-Casimir expriment la symétrie ou l'antisymétrie des coefficients cinétiques  $L_{ik}$  et  $L_{ki}$ . Dans le cas  $\epsilon_i \epsilon_k = 1$ , le coefficient  $L_{ik}$  traduit un couplage entre processus de même parité, et la relation de réciprocité est une relation de symétrie ( $L_{ik} = L_{ki}$ ). Lorsque  $\epsilon_i \epsilon_k = -1$ ,  $L_{ik}$  correspond à un couplage entre processus de parités différentes, et la relation de réciprocité est une relation d'antisymétrie ( $L_{ik} = -L_{ki}$ ).

### 8.3. Généralisation

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

$$L_{ik}(\mathbf{H}, \boldsymbol{\Omega}) = \epsilon_i \epsilon_k L_{ki}(-\mathbf{H}, -\boldsymbol{\Omega}). \quad (8.5)$$

Elles relient les coefficients cinétiques de deux systèmes physiques qui diffèrent l'un de l'autre par le changement de signe des paramètres  $\mathbf{H}$  et/ou  $\boldsymbol{\Omega}$ . S'il n'y a ni champ magnétique ni rotation, les relations d'Onsager-Casimir, données alors par les formules (8.4), expriment simplement la symétrie ou l'antisymétrie des coefficients cinétiques d'un système donné.

## 9. Justification des relations de réciprocité

La démonstration des relations de réciprocité ne peut être effectuée que grâce au lien avec une description microscopique du système hors d'équilibre (donc en physique statistique). Nous nous bornerons ici à donner de ces relations une justification reposant sur une hypothèse émise par L. Onsager concernant l'évolution des fluctuations thermodynamiques<sup>32</sup>.

<sup>31</sup> La relation (8.3) a été établie dès 1854 par W. Thomson (Lord Kelvin) dans le cadre de l'étude des effets thermoélectriques liés à la présence simultanée de flux de particules et de flux d'énergie dans les conducteurs (voir le complément 2.B).

<sup>32</sup> Il s'agit de l'hypothèse de régression des fluctuations, qui peut être démontrée dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire (voir les chapitres 13 et 14).

### 9.1. Fluctuations à l'équilibre

Considérons un ensemble isolé constitué par un système, soit lui-même isolé, soit couplé à un thermostat ou à un réservoir avec lequel il est susceptible d'échanger de la chaleur et, éventuellement, des particules. La probabilité d'une fluctuation dans laquelle l'entropie et les variables extensives du système varient de  $\delta S$  et  $\delta X_i$  autour de leurs valeurs d'équilibre s'obtient au moyen de la théorie des fluctuations thermodynamiques<sup>33</sup>, développée notamment par A. Einstein en 1910.

Pour calculer la probabilité d'une fluctuation dans un système isolé à l'équilibre, Einstein a proposé 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 (la proportionnalité fait intervenir la constante de Boltzmann  $k$ ). 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, c'est-à-dire la variation d'entropie  $\delta S_{\text{int}}$  liée aux changements internes au système. La probabilité d'une telle fluctuation est ainsi donnée par la *formule d'Einstein* :

$$w \sim \exp\left(\frac{\delta S_{\text{int}}}{k}\right). \quad (9.1)$$

La variation d'entropie liée aux changements internes au système est de la forme  $\delta S_{\text{int}} = \delta S - \delta S_{\text{éch}}$ , où  $\delta S$  est la variation de l'entropie du système et  $\delta S_{\text{éch}} = \sum_i F_i \delta X_i$  l'échange d'entropie entre le système et son environnement. La quantité  $F_i$  désigne la valeur à l'équilibre, définie par les propriétés de l'environnement, de la variable intensive conjuguée de  $X_i$ . La probabilité d'une fluctuation caractérisée par les variations  $\delta S$  et  $\delta X_i$  de l'entropie et des autres variables extensives s'écrit donc :

$$w \sim \exp\left(\frac{\delta S}{k} - \frac{1}{k} \sum_i F_i \delta X_i\right). \quad (9.2)$$

### 9.2. Propriété des corrélations

Nous allons démontrer qu'il n'y a pas de corrélations entre les fluctuations d'une grandeur extensive  $X_i$  et celles des grandeurs intensives autres que sa variable conjuguée  $F_i$ . Plus précisément, nous allons établir l'identité :

$$\langle \delta X_i \delta \mathcal{F}_j \rangle = -k \delta_{ij}, \quad (9.3)$$

<sup>33</sup> Voir le complément 2.A.

où les forces généralisées  $\mathcal{F}_j = \delta F_j$  sont les fluctuations des variables intensives  $F_j$ . Dans la formule (9.3), le symbole  $\langle \dots \rangle$  désigne la moyenne calculée à l'aide de la distribution  $w$ .

On a, d'après la formule (9.2) :

$$\frac{\partial w}{\partial F_i} = -\frac{1}{k} w \delta X_i. \quad (9.4)$$

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

$$\langle \delta X_i \mathcal{F}_j \rangle = \int w \delta X_i \delta F_j \prod_l d(\delta X_l), \quad (9.5)$$

s'écrit, en utilisant la formule (9.4) :

$$\langle \delta X_i \mathcal{F}_j \rangle = -k \int \frac{\partial w}{\partial F_i} \delta F_j \prod_l d(\delta X_l). \quad (9.6)$$

Or on a l'identité :

$$\frac{\partial}{\partial F_i} \int w \delta F_j \prod_l d(\delta X_l) = \int w \frac{\partial \delta F_j}{\partial F_i} \prod_l d(\delta X_l) + \int \frac{\partial w}{\partial F_i} \delta F_j \prod_l d(\delta X_l), \quad (9.7)$$

dont le premier membre est nul, puisqu'il correspond à la dérivée de la valeur moyenne d'une fluctuation, quantité nulle par définition. Par ailleurs,  $F_i$  représentant la valeur à l'équilibre de la variable intensive conjuguée de  $X_i$ , on a  $\partial \delta F_j / \partial F_i = -\delta_{ij}$ . Il vient donc :

$$\int \frac{\partial w}{\partial F_i} \delta F_j \prod_l d(\delta X_l) = \delta_{ij}. \quad (9.8)$$

En reportant ce résultat dans la formule (9.6), on démontre la propriété (9.3).

### 9.3. Régression des fluctuations. Justification des relations de réciprocité

On considère pour simplifier, dans un système sans champ magnétique ni rotation, des grandeurs extensives  $X_i$  et  $X_k$  de densités invariantes par renversement du temps ( $\epsilon_i = \epsilon_k = +1$ ). La fonction de corrélation à l'équilibre  $\langle \delta X_i \delta X_k(\tau) \rangle$  vérifie, d'après l'invariance par renversement du temps, la propriété :

$$\langle \delta X_i \delta X_k(\tau) \rangle = \langle \delta X_i \delta X_k(-\tau) \rangle. \quad (9.9)$$

On en déduit, en utilisant la propriété de stationnarité, l'égalité :

$$\langle \delta X_i \delta X_k(\tau) \rangle = \langle \delta X_i(\tau) \delta X_k \rangle. \quad (9.10)$$

Après dérivation par rapport à  $\tau$  des deux membres de l'équation (9.10), il vient :

$$\langle \delta X_i \delta \dot{X}_k \rangle = \langle \delta \dot{X}_i \delta X_k \rangle. \quad (9.11)$$

Selon l'hypothèse de régression<sup>34</sup> d'Onsager, les fluctuations relaxent en suivant les mêmes lois que les grandeurs macroscopiques :

$$\delta \dot{X}_i = \sum_j L_{ij} \mathcal{F}_j, \quad \delta \dot{X}_k = \sum_j L_{kj} \mathcal{F}_j. \quad (9.12)$$

On déduit des équations (9.11) et (9.12) la relation :

$$\sum_j L_{kj} \langle \delta X_i \mathcal{F}_j \rangle = \sum_j L_{ij} \langle \delta X_k \mathcal{F}_j \rangle. \quad (9.13)$$

Grâce à la propriété de non-corrélation (9.3), l'égalité (9.13) se réduit à la relation d'Onsager (8.1) relative à  $L_{ik}$  et  $L_{ki}$ . C'est une relation de symétrie, ce qui correspond au fait que les grandeurs  $X_i$  et  $X_k$  ont été supposées invariantes par renversement du temps.

#### 9.4. Discussion

Les arguments précédents reposent sur l'hypothèse de régression des fluctuations (formule (9.12)). Cependant, pour montrer que les fluctuations relaxent en suivant les mêmes lois que les valeurs moyennes, il faut les étudier au niveau microscopique. Dans un cadre strictement thermodynamique, il est donc impossible de démontrer l'hypothèse de régression. C'est la raison pour laquelle les arguments présentés dans ce chapitre ne constituent pas une véritable démonstration. Ils ont cependant l'intérêt de mettre en lumière le lien fondamental entre les relations de réciprocité et la réversibilité des équations microscopiques du mouvement.

## 10. Théorème du minimum de la production d'entropie

Pour des systèmes soumis à des contraintes extérieures indépendantes du temps, certains états hors d'équilibre jouent un rôle particulièrement important, analogue dans une certaine mesure à celui des états d'équilibre en thermodynamique. Il s'agit des *états stationnaires* caractérisés, par définition, par des variables  $X_i$  (variables d'état) indépendantes du temps. Comme l'a montré I. Prigogine en 1945, les états stationnaires hors d'équilibre correspondent à un minimum de la production d'entropie. Le *théorème du minimum de la*

---

<sup>34</sup> Cette hypothèse constitue l'un des premiers énoncés du *théorème de fluctuation-dissipation* (voir le chapitre 14). Elle sera vérifiée au chapitre 10 dans le cas particulier des fluctuations de la vitesse d'une particule brownienne à l'équilibre.

production d'entropie n'est cependant valable que moyennant des hypothèses relativement restrictives.

Dans un état stationnaire, les variables d'état sont indépendantes du temps. Dans le domaine de validité de l'hypothèse de l'équilibre local, il en est de même de l'entropie (fonction des variables d'état). On a donc :

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_{\text{éch}}}{dt} + \frac{dS_{\text{int}}}{dt} = 0. \quad (10.1)$$

Dans la formule (10.1),  $dS_{\text{éch}}/dt$  représente la vitesse de variation de l'échange d'entropie entre le système et son environnement, et  $P_S = dS_{\text{int}}/dt$  la production d'entropie liée à des changements irréversibles internes au système. La production d'entropie est positive ou nulle :

$$\frac{dS_{\text{int}}}{dt} = \int_V \sigma_S dV \geq 0. \quad (10.2)$$

On déduit des équations (10.1) et (10.2) l'inégalité :

$$\frac{dS_{\text{éch}}}{dt} \leq 0. \quad (10.3)$$

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

Pour caractériser la façon dont le système évolue vers un tel état stationnaire, on calcule la dérivée de la production d'entropie. On peut montrer que, si les coefficients cinétiques sont constants et obéissent aux relations de réciprocité, et si les conditions aux limites imposées au système ne dépendent pas du temps, la vitesse de production d'entropie vérifie l'inégalité :

$$\frac{dP_S}{dt} \leq 0. \quad (10.4)$$

La production d'entropie  $P_S$  étant positive ou nulle, l'inégalité (10.4) montre que la vitesse de production d'entropie finit toujours par s'annuler. Le système se trouve alors dans un état stationnaire caractérisé par la plus faible production d'entropie compatible avec les conditions aux limites imposées. C'est là l'énoncé du théorème du minimum de la production d'entropie<sup>35</sup>.

---

<sup>35</sup> Nous ne donnons pas ici de démonstration générale de ce théorème. Une illustration en sera fournie à propos des effets thermoélectriques (voir le complément 2.B).

## Bibliographie

R. BALIAN, *From microphysics to macrophysics*, Vol. 1, Springer-Verlag, Berlin, 1991 ; Vol. 2, Springer-Verlag, Berlin, 1992.

H.B. CALLEN, *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*, Wiley, New York, second edition, 1985.

S.R. DE GROOT and P. MAZUR, *Non-equilibrium thermodynamics*, North-Holland, Amsterdam, 1962.

R. HAASE, *Thermodynamics of irreversible processes*, Dover Publications, New York, 1990.

H.J. KREUZER, *Nonequilibrium thermodynamics and its statistical foundations*, Clarendon Press, Oxford, 1981.

L. LANDAU et E. LIFCHITZ, *Physique statistique, première partie*, Éditions Mir, Moscou, troisième édition, 1984.

D.A. MCQUARRIE, *Statistical mechanics*, Harper Collins Publishers, New York, 1976.

G. NICOLIS and I. PRIGOGINE, *Self-organization in nonequilibrium systems*, Wiley, New York, 1977.

L.E. REICHL, *A modern course in statistical physics*, Wiley, New York, second edition, 1998.

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.

## Références

A. EINSTEIN, Theorie der Opaleszenz von homogenen Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen in der Nähe des kritischen Zustandes, *Annalen der Physik* **33**, 1275 (1910).

L. ONSAGER, Reciprocal relations in irreversible processes I, *Phys. Rev.* **37**, 405 (1931) ; II, *Phys. Rev.* **38**, 2265 (1931).

H.B.G. CASIMIR, On Onsager's principle of microscopic reversibility, *Rev. Mod. Phys.* **17**, 343 (1945).

# Complément 2.A

## Fluctuations thermodynamiques

### 1. Les fluctuations

La théorie des fluctuations thermodynamiques à l'équilibre a été établie par J.W. Gibbs en 1902 et A. Einstein en 1910. Les fluctuations sont considérées comme des variables aléatoires, dont il convient de déterminer la distribution de probabilité afin de pouvoir en calculer les différents moments. La définition des fluctuations à l'équilibre ne se fait pas de la même manière selon qu'il s'agit des fluctuations des grandeurs extensives ou de celles des grandeurs intensives.

#### 1.1. Fluctuations des grandeurs extensives

C'est pour celles des grandeurs extensives qui, outre un sens thermodynamique, possèdent une définition mécanique, comme l'énergie interne  $E$  ainsi que, dans le cas d'un système fluide, le volume  $V$  et le nombre de molécules  $N$ , que la notion de fluctuations s'introduit le plus naturellement.

Cette notion est en revanche plus délicate à définir en ce qui concerne l'entropie, grandeur extensive sans définition mécanique. Pour définir les fluctuations de l'entropie, on peut partir de la formulation « à la Callen », dans laquelle l'entropie d'un système est une fonction  $S(X_i)$  des variables extensives  $X_i$  paramétrant ses états d'équilibre. On convient d'appeler fluctuation de l'entropie la variation de la fonction  $S(X_i)$  découlant des fluctuations des variables  $X_i$  :

$$\delta S = \sum_i \frac{\partial S}{\partial X_i} \delta X_i. \quad (1.1)$$

La formule (1.1) est formellement similaire à la relation de Gibbs entre la différentielle de l'entropie et les différentielles des  $X_i$ .

#### 1.2. Fluctuations des grandeurs intensives

Pour les variables intensives telles que la température, la pression, le potentiel chimique . . . , la notion de fluctuations paraît *a priori* beaucoup moins

claire. Au premier abord, elle semble même en principe impossible à définir, puisqu'en physique statistique ces grandeurs apparaissent comme des multiplicateurs de Lagrange associés aux variables extensives que le système est susceptible d'échanger avec un réservoir. En ce sens, les variables intensives sont fixées et ne peuvent fluctuer. Il est cependant parfois nécessaire de pouvoir donner un sens à leurs fluctuations<sup>1</sup>.

Pour cela, il convient de considérer celles-ci d'un point de vue un peu différent, correspondant à une approche plus physique. Par exemple, un thermomètre suffisamment sensible et petit, introduit dans un système à l'équilibre, donne une indication de température fluctuant en fonction du temps : un tel thermomètre mesure en fait l'énergie instantanée de son environnement immédiat. De ce point de vue, les fluctuations des grandeurs intensives (dans cet exemple, la température) sont en réalité à la fois une mesure et le résultat des fluctuations des grandeurs extensives (ici, l'énergie).

Avant de définir la probabilité d'une fluctuation caractérisée par les variations  $\delta S$  et  $\delta X_i$  de l'entropie et des autres variables extensives, il convient de revenir plus en détail sur le principe général de maximum de l'entropie, appliqué à l'ensemble isolé global constitué par le système et l'environnement avec lequel il est en contact.

## 2. Conséquences du principe de maximum de l'entropie

De façon générale, une fluctuation de l'entropie d'un système en contact avec un environnement est de la forme :

$$\delta S = \delta S_{\text{éch}} + \delta S_{\text{int}}, \quad (2.1)$$

où  $\delta S_{\text{éch}}$  provient de l'échange d'entropie entre le système et son environnement, et  $\delta S_{\text{int}}$  de la variation d'entropie liée à des changements internes au système. La fluctuation  $\delta S_{\text{int}}$  représente en fait la fluctuation de l'entropie de l'ensemble isolé global constitué par le système et son environnement. En vertu du principe de maximum de l'entropie appliqué à cet ensemble isolé à l'équilibre, on a :

$$\delta S_{\text{int}} \leq 0. \quad (2.2)$$

L'inégalité (2.2) s'applique à tout système thermodynamique, quelles que soient les conditions d'équilibre dans lesquelles il est placé. Elle inclut toutes les situations pour lesquelles le second principe de la thermodynamique se formule habituellement à l'aide de potentiels thermodynamiques. Nous allons le vérifier sur quelques exemples.

---

<sup>1</sup> C'est par exemple le cas lors de l'étude de la validité du critère d'équilibre local pour une grandeur intensive  $\Pi$  telle que la température ou la pression : on demande en effet que la variation  $\Delta\Pi$  produite par un gradient imposé à l'intérieur d'une cellule d'équilibre local reste inférieure aux fluctuations à l'équilibre  $\delta\Pi_{\text{éq}}$ .

- *Système isolé*

Pour un système isolé, on a  $\delta S_{\text{éch}} = 0$ , puisqu'il n'y a pas d'interaction avec un environnement. On a donc  $\delta S = \delta S_{\text{int}}$ . Le second principe pour un système isolé a pour conséquence  $\delta S \leq 0$ , soit  $\delta S_{\text{int}} \leq 0$ .

- *Système fermé susceptible d'échanger de la chaleur avec un thermostat*

Pour un système *fermé*, c'est-à-dire n'échangeant pas de particules avec l'extérieur mais susceptible d'échanger de la chaleur avec un thermostat à la température  $T$ , on a  $\delta S_{\text{éch}} = \delta Q/T$ . Prenons l'exemple d'un fluide à nombre de molécules fixé et à volume constant, en contact avec un thermostat à la température  $T$ . La variation de l'énergie libre  $F = E - TS$  s'écrit :

$$\delta F = T\delta S_{\text{éch}} - T(\delta S_{\text{éch}} + \delta S_{\text{int}}) = -T\delta S_{\text{int}}. \quad (2.3)$$

Le second principe s'écrit donc dans ce cas sous la forme  $\delta S_{\text{int}} \leq 0$  ou, de façon équivalente, sous la forme  $\delta F \geq 0$ . De même, dans le cas d'un fluide à nombre de molécules fixé, à pression constante  $\mathcal{P}$  et en contact avec un thermostat à la température  $T$ , la variation de l'enthalpie libre  $G = E + \mathcal{P}V - TS$  s'écrit :

$$\delta G = T\delta S_{\text{éch}} - \mathcal{P}\delta V + \mathcal{P}\delta V - T(\delta S_{\text{éch}} + \delta S_{\text{int}}) = -T\delta S_{\text{int}}. \quad (2.4)$$

Le second principe s'écrit donc indifféremment dans ce cas sous la forme  $\delta S_{\text{int}} \leq 0$  ou sous la forme  $\delta G \geq 0$ .

On peut traiter dans le même esprit d'autres situations, par exemple le cas d'un système *ouvert* susceptible d'échanger de la chaleur et des particules avec un réservoir. On retrouve dans tous les cas l'inégalité (2.2). Cette formulation présente l'intérêt de mettre en évidence le rôle essentiel joué par la fluctuation d'entropie  $\delta S_{\text{int}}$  liée aux changements internes au système.

### 3. Probabilité d'une fluctuation : formule d'Einstein

Pour un système isolé à l'équilibre, la formule d'Einstein est l'« inverse » de la formule fondamentale de Boltzmann pour l'entropie. Elle donne la probabilité d'une fluctuation au cours de laquelle l'entropie varie de  $\delta S$  :

$$w \sim \exp\left(\frac{\delta S}{k}\right). \quad (3.1)$$

Pour un système non isolé, la fluctuation d'entropie à prendre en compte est, non pas  $\delta S$ , mais  $\delta S_{\text{int}} = \delta S - \sum_i F_i \delta X_i$  ( $F_i$  désigne la valeur à l'équilibre, définie par le thermostat ou le réservoir, de la variable intensive conjuguée de  $X_i$ ). La probabilité d'une fluctuation caractérisée par les variations  $\delta S$  et  $\delta X_i$  de l'entropie et des autres variables extensives est donc :

$$w \sim \exp\left(\frac{\delta S}{k} - \frac{1}{k} \sum_i F_i \delta X_i\right). \quad (3.2)$$

La forme (3.2) de la distribution  $w$  est générale. Elle permet le calcul des différents moments des fluctuations des grandeurs thermodynamiques autour de leurs valeurs à l'équilibre. C'est notamment à partir de cette expression de  $w$  que l'on peut démontrer l'identité :

$$\langle \delta X_i \delta F_j \rangle = -k\delta_{ij}, \quad (3.3)$$

qui établit l'absence de corrélations entre les fluctuations d'une grandeur extensive et celles des grandeurs intensives autres que sa variable conjuguée.

## 4. Fluctuations à l'équilibre dans un fluide de $N$ molécules

### 4.1. La distribution $w_N$

Considérons un fluide à un seul constituant, de nombre de molécules  $N$  fixé, en équilibre à température  $T$  et pression  $\mathcal{P}$  constantes. La distribution de probabilité des fluctuations est donnée par :

$$w_N \sim \exp\left(-\frac{\delta G}{kT}\right). \quad (4.1)$$

La variation d'enthalpie libre au cours d'une fluctuation caractérisée par les variations  $\delta E$ ,  $\delta S$  et  $\delta V$  de l'énergie, de l'entropie et du volume est  $\delta G = \delta E - T\delta S + \mathcal{P}\delta V$ . On a donc :

$$w_N \sim \exp\left(-\frac{\delta E - T\delta S + \mathcal{P}\delta V}{kT}\right). \quad (4.2)$$

### 4.2. Cas des petites fluctuations

Nous allons déterminer une forme approchée de  $w_N$ , valable seulement pour de petites fluctuations mais plus simple dans ce cas à utiliser que l'expression générale (4.2).

Pour de petites fluctuations, on peut développer  $\delta E$  en fonction de  $\delta S$  et de  $\delta V$ . À l'ordre dominant, l'argument de l'exponentielle dans la formule (4.2) est nul, ce qui correspond au fait que  $w_N$  est maximale à l'équilibre. À l'ordre suivant, on obtient :

$$\delta E - T\delta S + \mathcal{P}\delta V = \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} (\delta S)^2 + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \delta S \delta V + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} (\delta V)^2 \right]. \quad (4.3)$$

La température et la pression du fluide étant respectivement données par :

$$T = \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_V, \quad \mathcal{P} = - \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_S, \quad (4.4)$$

on définit les fluctuations de ces grandeurs intensives comme découlant de celles des grandeurs extensives  $S$  et  $V$  :

$$\delta T = \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \delta S + \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \delta V, \quad \delta \mathcal{P} = - \left( \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \delta S + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \delta V \right). \quad (4.5)$$

La formule (4.3) s'écrit donc aussi :

$$\delta E - T \delta S + \mathcal{P} \delta V = \frac{1}{2} (\delta T \delta S - \delta \mathcal{P} \delta V). \quad (4.6),$$

En reportant l'expression (4.6) de  $\delta E - T \delta S + \mathcal{P} \delta V$  dans la formule (4.2), on obtient la forme approchée de  $w_N$  pour de petites fluctuations :

$$w_N \sim \exp \left( \frac{\delta \mathcal{P} \delta V - \delta T \delta S}{2kT} \right). \quad (4.7)$$

La formule (4.7) donne la distribution de probabilité d'une fluctuation caractérisée par de petites variations  $\delta \mathcal{P}$ ,  $\delta V$ ,  $\delta T$  et  $\delta S$  de la pression, du volume, de la température et de l'entropie. Elle permet d'obtenir les moments des fluctuations à l'équilibre des diverses grandeurs thermodynamiques pour un fluide de nombre de molécules fixé<sup>2</sup>, et ce de manière exacte jusqu'à l'ordre deux. Afin de calculer ces moments, il convient de choisir deux variables thermodynamiques, l'une de nature mécanique, l'autre de nature thermique, en fonction desquelles on exprimera  $w_N$ .

• Variables  $V$  et  $T$

Ce choix de variables une fois effectué, on exprime les fluctuations de l'entropie et de la pression en fonction de celles du volume et de la température. On écrit donc<sup>3</sup> :

$$\delta S = \frac{Nc_v}{T} \delta T + \left. \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T} \right|_V \delta V, \quad \delta \mathcal{P} = \left. \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T} \right|_V \delta T + \left. \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial V} \right|_T \delta V, \quad (4.8)$$

<sup>2</sup> Si le nombre de molécules du fluide est susceptible de varier, on peut écrire une formule approchée analogue pour la probabilité d'une fluctuation,

$$w \sim \exp \left( \frac{\delta \mathcal{P} \delta V - \delta T \delta S - \delta \mu \delta N}{2kT} \right),$$

où  $\mu$  désigne le potentiel chimique par molécule. Les conditions physiques n'étant pas les mêmes, les moments calculés à l'aide de  $w$  ne sont pas nécessairement identiques à ceux obtenus à l'aide de  $w_N$ .

<sup>3</sup> Dans l'expression de  $\delta S$ , on a pris en compte la relation de Maxwell  $(\partial S / \partial V)_T = (\partial \mathcal{P} / \partial T)_V$ .

où  $c_v$  désigne la chaleur spécifique à volume constant par molécule. En reportant les expressions (4.8) de  $\delta S$  et de  $\delta \mathcal{P}$  dans la formule (4.7), on obtient :

$$w_N \sim \exp \left[ -\frac{Nc_v}{2kT^2} (\delta T)^2 + \frac{1}{2kT} \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial V} \Big|_T (\delta V)^2 \right]. \quad (4.9)$$

La probabilité d'une petite fluctuation est donc approximativement une distribution gaussienne<sup>4</sup> des deux variables  $\delta T$  et  $\delta V$ . Les fluctuations de température et de volume ne sont pas corrélées :

$$\langle \delta T \delta V \rangle = 0. \quad (4.10)$$

Les carrés moyens des fluctuations de température et de volume sont donnés par :

$$\langle (\delta T)^2 \rangle = \frac{kT^2}{Nc_v}, \quad \langle (\delta V)^2 \rangle = kTV\chi_T. \quad (4.11)$$

Dans la formule (4.11),  $\chi_T = -(1/V)(\partial V/\partial \mathcal{P})_T$  est la compressibilité isotherme du fluide.

Si l'on désigne par  $\delta T_{\text{éq}}$  et  $\delta V_{\text{éq}}$  les fluctuations moyennes à l'équilibre de la température et du volume<sup>5</sup>, on a :

$$\frac{\delta T_{\text{éq}}}{T} = \left( \frac{k}{Nc_v} \right)^{1/2}, \quad \frac{\delta V_{\text{éq}}}{V} = \left( \frac{kT\chi_T}{V} \right)^{1/2}. \quad (4.12)$$

En pratique, plutôt qu'aux fluctuations de volume, on s'intéresse aux fluctuations de la densité  $n = N/V$ . Le nombre de molécules étant fixé, on a, en désignant par  $\delta n_{\text{éq}}$  l'écart quadratique moyen de la densité :

$$\frac{\delta n_{\text{éq}}}{n} = \frac{\delta V_{\text{éq}}}{V} = \left( \frac{kT\chi_T}{V} \right)^{1/2}. \quad (4.13)$$

On en déduit la fluctuation relative du nombre de molécules  $N_\lambda = nV_\lambda$  dans une cellule d'équilibre local de volume  $V_\lambda$  fixé au sein d'un fluide en équilibre local :

$$\frac{\delta N_\lambda}{N_\lambda} = \left( \frac{nkT\chi_T}{N_\lambda} \right)^{1/2}. \quad (4.14)$$

<sup>4</sup> Cette forme approchée de  $w_N$  permet de calculer de manière exacte les seconds moments des fluctuations, mais pas leurs moments d'ordre supérieur.

<sup>5</sup> Les écarts quadratiques moyens ou fluctuations moyennes à l'équilibre  $\delta T_{\text{éq}}$  et  $\delta V_{\text{éq}}$  sont définis par les formules :

$$(\delta T_{\text{éq}})^2 = \langle (\delta T)^2 \rangle, \quad (\delta V_{\text{éq}})^2 = \langle (\delta V)^2 \rangle.$$

• Variables  $\mathcal{P}$  et  $S$

On exprime les fluctuations du volume et de la température en fonction de celles de la pression et de l'entropie. On écrit donc<sup>6</sup> :

$$\delta V = \left. \frac{\partial V}{\partial \mathcal{P}} \right|_S \delta \mathcal{P} + \left. \frac{\partial V}{\partial S} \right|_{\mathcal{P}} \delta S, \quad \delta T = \frac{T}{Nc_p} \delta S + \left. \frac{\partial T}{\partial \mathcal{P}} \right|_S \delta \mathcal{P}, \quad (4.15)$$

où  $c_p$  désigne la chaleur spécifique à pression constante par molécule. En reportant les expressions (4.15) de  $\delta V$  et de  $\delta T$  dans la formule (4.7), on obtient :

$$w_N \sim \exp \left[ \frac{1}{2kT} \left. \frac{\partial V}{\partial \mathcal{P}} \right|_S (\delta \mathcal{P})^2 - \frac{1}{2kNc_p} (\delta S)^2 \right]. \quad (4.16)$$

La distribution  $w_N$  est une distribution gaussienne des deux variables  $\delta \mathcal{P}$  et  $\delta S$ . Les fluctuations de pression et d'entropie ne sont pas corrélées :

$$\langle \delta \mathcal{P} \delta S \rangle = 0. \quad (4.17)$$

Les carrés moyens des fluctuations de pression et d'entropie sont donnés par<sup>7</sup> :

$$\langle (\delta \mathcal{P})^2 \rangle = \frac{kTc_p}{Vc_v\chi_T}, \quad \langle (\delta S)^2 \rangle = kNc_p. \quad (4.18)$$

Si l'on désigne par  $\delta \mathcal{P}_{\text{éq}}$  la fluctuation moyenne à l'équilibre de la pression<sup>8</sup>, on a :

$$\frac{\delta \mathcal{P}_{\text{éq}}}{\mathcal{P}} = \left( \frac{kTc_p}{\mathcal{P}^2 Vc_v\chi_T} \right)^{1/2}. \quad (4.19)$$

Les formules (4.12) et (4.19) montrent que, dans un fluide de  $N$  particules, les fluctuations relatives moyennes de température et de pression sont d'ordre  $N^{-1/2}$ . Ce résultat intervient notamment dans la discussion des critères d'équilibre local pour la température et la pression.

<sup>6</sup> Dans l'expression de  $\delta V$ , on a pris en compte la relation de Maxwell  $(\partial V / \partial S)_T = (\partial T / \partial \mathcal{P})_S$ .

<sup>7</sup> On a utilisé la relation entre les compressibilités isentropique et isotherme :

$$-\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial \mathcal{P}} \right|_S = \frac{c_v}{c_p} \chi_T.$$

<sup>8</sup> L'écart quadratique moyen ou fluctuation moyenne à l'équilibre  $\delta \mathcal{P}_{\text{éq}}$  est défini par la formule :

$$(\delta \mathcal{P}_{\text{éq}})^2 = \langle (\delta \mathcal{P})^2 \rangle.$$

## Bibliographie

- H.B. CALLEN, *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*, Wiley, New York, second edition, 1985.
- B. DIU, C. GUTHMANN, D. LEDERER et B. ROULET, *Physique statistique*, Hermann, Paris, 1989.
- D.L. GOODSTEIN, *States of matter*, Dover Publications, New York, 1985.
- H.J. KREUZER, *Nonequilibrium thermodynamics and its statistical foundations*, Clarendon Press, Oxford, 1981.
- L. LANDAU et E. LIFCHITZ, *Physique statistique, première partie*, Éditions Mir, Moscou, troisième édition, 1984.
- G. NICOLIS et I. PRIGOGINE, *Self-organization in nonequilibrium systems*, Wiley, New York, 1977.
- L.E. REICHL, *A modern course in statistical physics*, Wiley, New York, second edition, 1998.
- C. VIDAL, G. DEWEL et P. BORCKMANS, *Au-delà de l'équilibre*, Hermann, Paris, 1994.

## Références

- A. EINSTEIN, Theorie der Opaleszenz von homogenen Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen in der Nähe des kritischen Zustandes, *Annalen der Physik* **33**, 1275 (1910).
- H.B. CALLEN, Thermodynamic fluctuations, article paru dans le livre *Nonequilibrium thermodynamics, variational techniques, and stability* (R.J. DONNELLY, R. HERMAN and I. PRIGOGINE Editors), The University of Chicago Press, Chicago, 1966.

# Complément 2.B

## Effets thermoélectriques

### 1. Introduction

Les effets thermoélectriques sont des phénomènes associés à la présence simultanée de courant électrique et de courant de chaleur dans un système, en pratique un métal ou un semi-conducteur. Ces effets ont été étudiés en 1854 par W. Thomson (devenu par la suite Lord Kelvin).

On suppose pour simplifier qu'il n'existe dans le conducteur qu'un seul type de porteurs, de charge  $q$ . Le système est supposé macroscopiquement neutre (la densité des porteurs est donc uniforme). 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 locale : 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 flux de particules  $\mathbf{J}_N$  et à un flux d'énergie  $\mathbf{J}_E$ . Les affinités conjuguées de  $\mathbf{J}_N$  et de  $\mathbf{J}_E$  sont respectivement  $\nabla(-\bar{\mu}/T)$  et  $\nabla(1/T)$ . Les relations de réponse linéaire entre les flux et les affinités sont de la forme<sup>1</sup> :

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

La relation de réciprocity d'Onsager est une relation de symétrie :  $L_{EN} = L_{NE}$ . Les équations (1.2) déterminent les propriétés de transport du conducteur en régime linéaire. La source d'entropie  $\sigma_S$  s'écrit :

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

---

<sup>1</sup> Pour simplifier, on considère un milieu dans lequel les flux ainsi que les affinités sont parallèles à une même direction. Il peut s'agir d'un milieu isotrope, ou bien d'un milieu unidimensionnel (flux se produisant dans des fils ou dans des barreaux), géométrique qui convient bien à l'analyse des effets thermoélectriques. Les coefficients cinétiques sont donc scalaires.

## 2. Flux de particules et flux de chaleur. Source d'entropie

En pratique toutefois, plutôt qu'au flux d'énergie  $\mathbf{J}_E$ , on s'intéresse au flux de chaleur  $\mathbf{J}_Q^* = T\mathbf{J}_S$ , où  $\mathbf{J}_S$  désigne le flux d'entropie, défini ici par  $T\mathbf{J}_S = \mathbf{J}_E - \bar{\mu}\mathbf{J}_N$ . On a :

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

Le flux  $\mathbf{J}_Q^*$  contient, outre le terme de conduction de la chaleur noté usuellement  $\mathbf{J}_Q$ , un terme décrivant le transport de la chaleur par convection. Les flux  $\mathbf{J}_Q^*$  et  $\mathbf{J}_Q$  sont reliés par :

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

où  $s_p$  désigne l'entropie par particule<sup>2</sup>. Le terme  $Ts_p\mathbf{J}_N$  représente la contribution convective à  $\mathbf{J}_Q^*$ .

Il est possible de réécrire la source d'entropie en choisissant comme flux  $\mathbf{J}_N$  et  $\mathbf{J}_Q^*$ , au lieu de  $\mathbf{J}_N$  et  $\mathbf{J}_E$ . On obtient :

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

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

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

Les formules (2.4) doivent être complétées par la relation de symétrie d'Onsager  $L_{12} = L_{21}$ .

Avant d'analyser les divers effets thermoélectriques, il convient de comparer les deux familles de coefficients cinétiques intervenant dans les systèmes d'équations (1.2) et (2.4). En remplaçant  $\mathbf{J}_Q^*$  dans la seconde des équations (2.4) par sa définition (2.1), on montre que les deux familles de coefficients cinétiques sont reliées par les formules :

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

Inversement, on a :

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

<sup>2</sup> La relation (2.2) entre les flux  $\mathbf{J}_Q^*$  et  $\mathbf{J}_Q$  sera établie au paragraphe 6.3.

### 3. Conduction 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  $\nabla\bar{\mu} = -q\mathbf{E}$  ( $\mathbf{E} = -\nabla\phi(\mathbf{r})$  est le champ électrique). La relation (3.1) n'est autre que la loi d'Ohm  $\mathbf{J} = \sigma\mathbf{E}$ . La conductivité électrique  $\sigma$  est donc reliée à  $L_{11}$  :

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

On peut aussi écrire, du fait de l'identité entre  $L_{11}$  et  $L_{NN}$  (formules (2.5) et (2.6)) :

$$\sigma = \frac{q^2}{T}L_{NN}. \quad (3.3)$$

#### 3.2. Effet Joule

L'effet Joule est relié au passage d'un courant électrique dans un conducteur placé dans des conditions de champ électrique, 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. La puissance dissipée par effet Joule par unité de volume,  $(dQ/dt)_{\text{Joule}}$ , est donnée par le bilan d'énergie :

$$\left. \frac{dQ}{dt} \right|_{\text{Joule}} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_E = -\nabla \cdot (\mathbf{J}_Q^* + \bar{\mu}\mathbf{J}_N). \quad (3.4)$$

La température étant uniforme et le milieu macroscopiquement neutre, on a  $\nabla \cdot \mathbf{J}_Q^* = 0$  et  $\nabla \cdot \mathbf{J}_N = 0$ . À partir de la relation :

$$\nabla\bar{\mu} = -\frac{q^2}{\sigma}\mathbf{J}_N, \quad (3.5)$$

on obtient l'expression de la puissance dissipée par effet Joule par unité de volume :

$$\boxed{\left. \frac{dQ}{dt} \right|_{\text{Joule}} = \frac{1}{\sigma}\mathbf{J}^2.} \quad (3.6)$$

La divergence du flux d'entropie est nulle ( $\nabla \cdot \mathbf{J}_S = 0$ ), et la source d'entropie (2.3) s'écrit :

$$\sigma_S = \frac{1}{\sigma T}\mathbf{J}^2. \quad (3.7)$$

L'équation de bilan local de l'entropie est donc :

$$\frac{\partial(\rho s)}{\partial t} = \frac{1}{\sigma T} \mathbf{J}^2. \quad (3.8)$$

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  $\sigma$ , quantité positive. La conductivité électrique est un coefficient de transport ou *coefficient dissipatif* (et non une quantité d'équilibre thermodynamique).

## 4. Conduction 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  $\nabla T$ , il existe un gradient de potentiel électrochimique égal, d'après la première des équations (2.4), 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 la seconde des équations (2.4), on obtient la loi de Fourier de la conduction de la chaleur,

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

avec :

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

Le coefficient  $\kappa$ , quantité positive, est la conductivité thermique en circuit ouvert. En utilisant les formules (2.5), on peut également écrire  $\kappa$  sous la forme<sup>3</sup> :

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

## 5. Effet Seebeck

En circuit ouvert, un gradient de température  $\nabla T$  s'accompagne d'un gradient de potentiel électrochimique  $\nabla \bar{\mu}$  donné par la formule (4.1). C'est l'*effet Seebeck*, découvert par T. Seebeck en 1821. On pose usuellement :

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

---

<sup>3</sup> Dans un conducteur, la conduction thermique est due, pour l'essentiel, aux porteurs de charge, c'est-à-dire à des particules dont le nombre est conservé. Le mécanisme principal mis en jeu est donc différent de celui qui assure le transport de la chaleur dans un solide isolant (dans ce cas le transport de la chaleur s'effectue uniquement via des phonons dont le nombre n'est pas conservé, et l'on a  $\kappa = L_{EE}/T^2$ ).

où  $\eta$  désigne le *pouvoir thermoélectrique* ou *coefficient Seebeck* du matériau. On obtient, en comparant les équations (4.1) et (5.1) :

$$\eta = \frac{1}{qT} \frac{L_{12}}{L_{11}}. \quad (5.2)$$

L'effet Seebeck n'existe que si  $L_{12}$  est non nul. C'est en ce sens un effet indirect. On peut aussi écrire :

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

Pour observer l'effet Seebeck, on réalise le thermocouple représenté sur la Fig. 1. C'est un circuit constitué de deux conducteurs différents, deux fils de pouvoirs thermoélectriques  $\eta$  et  $\eta'$  soudés entre eux aux points  $A_1$  et  $A_2$ . Les soudures sont portées à des températures  $T_1$  et  $T_2$  différentes. En circuit ouvert, on mesure entre les points  $B_1$  et  $B_2$  la différence de potentiel :

$$\phi_2 - \phi_1 = \frac{1}{q} \int_{B_1}^{B_2} \nabla \bar{\mu} \cdot d\mathbf{l}, \quad (5.4)$$

l'intégrale étant prise le long du circuit  $B_1 A_1 A_2 B_2$ . Compte tenu de la formule (5.1), il vient :

$$\phi_2 - \phi_1 = \int_{T_1}^{T_2} (\eta' - \eta) dT. \quad (5.5)$$

La différence de potentiel  $\phi_2 - \phi_1$  est une différence de potentiel électrochimique<sup>4</sup>.

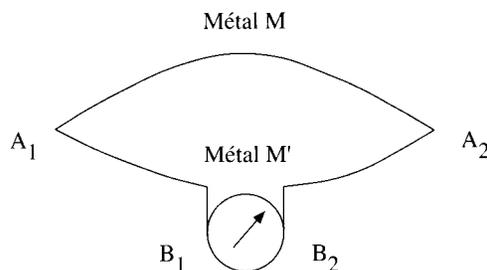


Fig. 1. Schéma de principe d'un couple thermoélectrique.

<sup>4</sup> Cette différence de potentiel se mesure à l'aide d'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 le coefficient cinétique  $L_{21}$  (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 :

$$\mathbf{J}_Q^* = \pi\mathbf{J}, \quad (6.1)$$

où  $\pi$  désigne le coefficient Peltier. On a, d'après les équations (2.4),

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

soit encore :

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

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  $\mathbf{J}$ . La jonction reçoit un flux de chaleur  $\pi\mathbf{J}$  du côté de  $M$ , et perd un flux 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 :

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

L'effet Peltier est linéaire en  $\mathbf{J}$  : selon le sens du courant électrique, il se produit à la jonction une absorption ou un dégagement de chaleur<sup>5</sup>.

### 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 d'Onsager  $L_{12} = L_{21}$ , on obtient la *deuxième relation de Kelvin*, mise en évidence sur des bases empiriques en 1854 :

$$\pi = \eta T. \quad (6.5)$$

Ainsi, les quatre coefficients cinétiques associés aux effets thermoélectriques peuvent s'exprimer à l'aide de trois coefficients dissipatifs indépendants mesurables expérimentalement, par exemple  $\sigma$ ,  $\kappa$  et  $\eta$ .

<sup>5</sup> Des dispositifs réfrigérants ou de régulation de température fondés sur l'effet Peltier sont construits depuis les années 1960. Ils font intervenir des matériaux semi-conducteurs.

### 6.3. Relation entre les flux de chaleur $\mathbf{J}_Q$ et $\mathbf{J}_Q^*$

Si l'on élimine  $\nabla\bar{\mu}$  entre les expressions (2.4) de  $\mathbf{J}_N$  et  $\mathbf{J}_Q^*$ , on obtient, en tenant compte de la seconde relation de Kelvin (6.5) :

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

Le flux  $\mathbf{J}_Q^* = T\mathbf{J}_S$  apparaît donc effectivement comme la somme de deux termes. Le premier terme,  $\mathbf{J}_Q = -\kappa\nabla T$ , correspond au transport de chaleur par conduction thermique en présence du gradient de température imposé. Le second terme,  $\eta q T \mathbf{J}_N$ , résulte du transport de chaleur par la convection due à l'entraînement des charges électriques. Tout se passe donc comme si chaque porteur de charge transportait avec lui une entropie  $s_p = \eta q$  (formule (2.2)).

## 7. Effet Thomson

Lorsqu'un courant électrique traverse un barreau conducteur de température inhomogène  $T(\mathbf{r})$ , la quantité de chaleur échangée entre le barreau et le milieu extérieur apparaît comme la somme de trois contributions, correspondant à la conduction thermique, à l'effet Joule et à un effet supplémentaire, l'*effet Thomson*.

Le flux d'énergie traversant le barreau conducteur parcouru par un courant électrique uniforme de densité  $\mathbf{J} = q\mathbf{J}_N$  est, d'après les formules (2.1) et (6.6) :

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

La puissance dégagée à l'extérieur par unité de volume, donnée par le bilan d'énergie :

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

s'écrit, puisque le flux  $\mathbf{J}_N$  est uniforme :

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

L'expression de  $\nabla\bar{\mu}$  s'obtient à partir de la première des équations (2.4), et des formules (3.2) et (5.2) :

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

On a donc :

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

soit, le pouvoir thermoélectrique étant une fonction de la température locale :

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

Dans l'expression (7.6) de  $dQ/dt$ , le premier terme représente la puissance dégagée par conduction thermique. Le troisième terme représente la puissance dissipée par effet Joule. Le second terme correspond à l'effet Thomson : il représente la puissance absorbée par le milieu extérieur lorsqu'un courant électrique de densité  $\mathbf{J}$  traverse le gradient de température  $\nabla T$ . Le *coefficient Thomson*  $\alpha$  est défini comme la puissance Thomson par unité de densité de courant électrique et par unité de gradient de température :

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

Par opposition à l'effet Joule, l'effet Thomson est linéaire en  $\mathbf{J}$  : selon le sens du courant, il y a absorption ou dégagement de chaleur. D'après la formule (7.6), le coefficient Thomson est relié au coefficient Seebeck :

$$\alpha = T \frac{d\eta}{dT}. \quad (7.8)$$

On a également, d'après la formule (6.5) :

$$\boxed{\alpha = \frac{d\pi}{dT} - \eta.} \quad (7.9)$$

La formule (7.9) est la *première relation de Kelvin*. Elle peut aussi s'établir directement à partir du premier principe de la thermodynamique.

Les considérations purement thermodynamiques ne permettent pas d'aller plus loin. Pour obtenir des expressions explicites des trois coefficients dissipatifs  $\sigma$ ,  $\kappa$  et  $\eta$ , il est nécessaire de recourir à une théorie microscopique telle que l'équation de transport de Boltzmann<sup>6</sup> ou la théorie de Kubo de la réponse linéaire<sup>7</sup>.

## 8. Illustration du théorème du minimum de la production d'entropie

La source d'entropie correspondant aux effets thermoélectriques est donnée, par exemple, par la formule (2.3). Les flux  $\mathbf{J}_N$  et  $\mathbf{J}_Q^*$  sont reliés aux affinités  $-(1/T)\nabla\bar{\mu}$  et  $\nabla(1/T)$  par les lois linéaires (2.4). En utilisant ces formules ainsi que la relation de symétrie  $L_{12} = L_{21}$ , on réécrit  $\sigma_S$  sous la forme :

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

<sup>6</sup> Voir le chapitre 8 et le complément 8.B.

<sup>7</sup> Voir les chapitres 15 et 16.

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

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

Il est possible de retrouver l'équation (8.2) comme résultant de la condition selon laquelle  $\sigma_S$  est minimale à gradient de température fixé. Cette condition s'écrit :

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

Comme on a :

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

les deux conditions  $\mathbf{J}_N = 0$  et  $\partial \sigma_S / \partial (\nabla \bar{\mu} / T) \big|_{\nabla (1/T)} = 0$  sont en effet équivalentes. L'état stationnaire dans lequel il n'y a pas de courant de particules est donc, à  $\nabla T$  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 paramètre, la production d'entropie a un extremum. Cet extremum ne peut être qu'un minimum. En effet la source d'entropie, qui, dans un système linéaire, est une forme quadratique du type  $\sigma_S = \sum_{ik} L_{ik} \mathcal{F}_i \mathcal{F}_k$ , doit être positive ou nulle.

On peut montrer que cet état stationnaire est 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*, Wiley, New York, second edition, 1985.

S.R. DE GROOT and P. MAZUR, *Non-equilibrium thermodynamics*, North-Holland, Amsterdam, 1962.

R. HAASE, *Thermodynamics of irreversible processes*, Dover Publications, New York, 1990.

H.J. KREUZER, *Nonequilibrium thermodynamics and its statistical foundations*, Clarendon Press, Oxford, 1981.

L.E. REICHL, *A modern course in statistical physics*, Wiley, New York, second edition, 1998.

C. VIDAL, G. DEWEL et P. BORCKMANS, *Au-delà de l'équilibre*, Hermann, Paris, 1994.

# Complément 2.C

## Thermodiffusion dans un mélange fluide

### 1. Introduction

Mis en présence d'un gradient de température, les constituants d'un mélange uniforme manifestent une tendance à se séparer. Ce phénomène indirect s'appelle la *thermodiffusion* ou l'*effet Soret*. Il se produit dans les gaz et les liquides, ainsi que dans les solides. Il existe un effet inverse de l'effet Soret, appelé l'*effet Dufour*. Il s'agit du fait qu'un gradient de concentration dans un mélange produit, outre le courant de diffusion qui tend à rétablir l'homogénéité, un courant de chaleur. Nous décrirons ici ces effets dans le cas simple d'un mélange fluide binaire, en l'absence de forces extérieures, de phénomènes visqueux et de réactions chimiques.

### 2. Flux diffusifs dans un mélange binaire

On considère donc un mélange fluide, liquide ou gazeux, à deux constituants  $A$  et  $B$ . Comme il n'y a pas de forces extérieures, la pression est uniforme dans le mélange lorsque l'équilibre mécanique local est atteint. On désigne par  $n_A$  et  $n_B$  les nombres des molécules des espèces  $A$  et  $B$  par unité de volume du fluide, et par  $c$  la concentration en  $A$  définie par :

$$c = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{n_A}{n}. \quad (2.1)$$

La concentration varie au cours du temps et aussi d'un point à l'autre de l'espace, à cause du mouvement macroscopique du fluide et de la diffusion. On désigne par  $\mathbf{u}_A$  et  $\mathbf{u}_B$  les vitesses moyennes locales des constituants  $A$  et  $B$ , et par  $\mathbf{u}$  la vitesse barycentrique locale définie par :

$$\mathbf{u} = c\mathbf{u}_A + (1 - c)\mathbf{u}_B. \quad (2.2)$$

On introduit les flux diffusifs de  $A$  et de  $B$  par rapport à la vitesse barycentrique locale :

$$\mathbf{J}_A^{\text{diff}} = nc(\mathbf{u}_A - \mathbf{u}), \quad \mathbf{J}_B^{\text{diff}} = n(1 - c)(\mathbf{u}_B - \mathbf{u}). \quad (2.3)$$

Ces flux ne sont pas indépendants. On a en effet :

$$\mathbf{J}_A^{\text{diff}} = -\mathbf{J}_B^{\text{diff}}. \quad (2.4)$$

Si le fluide est constitué de molécules toutes de la même espèce, il n'y a pas de flux de diffusion. Si par exemple  $c = 0$ , il n'y a que des molécules  $B$  dans le mélange. Alors on a  $\mathbf{u}_B = \mathbf{u}$ . Les flux diffusifs sont donc nuls :  $\mathbf{J}_A^{\text{diff}} = -\mathbf{J}_B^{\text{diff}} = 0$ . Un raisonnement similaire peut être fait dans le cas  $c = 1$ .

### 3. Source d'entropie

L'expression de la source d'entropie dans le mélange fluide est :

$$\sigma_S = \mathbf{J}_E \cdot \nabla\left(\frac{1}{T}\right) + \mathbf{J}_A \cdot \nabla\left(-\frac{\mu_A}{T}\right) + \mathbf{J}_B \cdot \nabla\left(-\frac{\mu_B}{T}\right), \quad (3.1)$$

où  $\mathbf{J}_E$  désigne le flux d'énergie et  $\mathbf{J}_k$  le flux du constituant  $k$  ( $k = \{A, B\}$ ). Dans la formule (3.1),  $T$  désigne la température locale et  $\mu_k$  le potentiel chimique local par molécule du constituant  $k$ .

Le flux de  $A$  est la somme d'un flux convectif et du flux diffusif  $\mathbf{J}_A^{\text{diff}}$  :

$$\mathbf{J}_A = n c \mathbf{u} + \mathbf{J}_A^{\text{diff}}. \quad (3.2)$$

De même, on a :

$$\mathbf{J}_B = n(1 - c)\mathbf{u} + \mathbf{J}_B^{\text{diff}}. \quad (3.3)$$

En utilisant la relation de Gibbs-Helmholtz :

$$\nabla\left(\frac{\mu_k}{T}\right) = \frac{1}{T} \nabla\mu_k|_T + h_k \nabla\left(\frac{1}{T}\right), \quad (3.4)$$

où  $\nabla\mu_k|_T$  désigne le gradient isotherme de  $\mu_k$  et  $h_k$  l'enthalpie par molécule du constituant  $k$ , on obtient :

$$\begin{aligned} \sigma_S = \mathbf{J}_E \cdot \nabla\left(\frac{1}{T}\right) - n\mathbf{u} \cdot \left( c \nabla\mu_A|_T + (1 - c) \nabla\mu_B|_T + [c h_A + (1 - c) h_B] \nabla\left(\frac{1}{T}\right) \right) \\ + \mathbf{J}_A^{\text{diff}} \cdot \nabla\left(-\frac{\mu_A}{T}\right) + \mathbf{J}_B^{\text{diff}} \cdot \nabla\left(-\frac{\mu_B}{T}\right). \end{aligned} \quad (3.5)$$

La pression étant uniforme, la relation de Gibbs-Duhem pour le mélange s'écrit :

$$c \nabla\mu_A|_T + (1 - c) \nabla\mu_B|_T = 0. \quad (3.6)$$

Il vient donc :

$$\sigma_S = (\mathbf{J}_E - n h \mathbf{u}) \cdot \nabla\left(\frac{1}{T}\right) + \mathbf{J}_A^{\text{diff}} \cdot \nabla\left(-\frac{\mu_A}{T}\right) + \mathbf{J}_B^{\text{diff}} \cdot \nabla\left(-\frac{\mu_B}{T}\right), \quad (3.7)$$

où :

$$h = ch_A + (1 - c)h_B \quad (3.8)$$

est l'enthalpie par molécule du mélange. En introduisant le flux de chaleur<sup>1</sup>  $\mathbf{J}_Q = \mathbf{J}_E - nh\mathbf{u}$ , on obtient une expression de la source d'entropie dans laquelle interviennent les flux  $\mathbf{J}_Q$ ,  $\mathbf{J}_A^{\text{diff}}$  et  $\mathbf{J}_B^{\text{diff}}$  :

$$\sigma_S = \mathbf{J}_Q \cdot \nabla \left( \frac{1}{T} \right) + \mathbf{J}_A^{\text{diff}} \cdot \nabla \left( -\frac{\mu_A}{T} \right) + \mathbf{J}_B^{\text{diff}} \cdot \nabla \left( -\frac{\mu_B}{T} \right). \quad (3.9)$$

En introduisant le flux de diffusion  $\mathbf{J}^{\text{diff}} = \mathbf{J}_A^{\text{diff}} = -\mathbf{J}_B^{\text{diff}}$  et le potentiel chimique du mélange  $\mu = \mu_A - \mu_B$ , on peut réécrire  $\sigma_S$  sous la forme :

$$\sigma_S = \mathbf{J}_Q \cdot \nabla \left( \frac{1}{T} \right) + \mathbf{J}^{\text{diff}} \cdot \nabla \left( -\frac{\mu}{T} \right), \quad (3.10)$$

soit encore<sup>2</sup> :

$$\sigma_S = (\mathbf{J}_Q - \mu \mathbf{J}^{\text{diff}}) \cdot \nabla \left( \frac{1}{T} \right) - \mathbf{J}^{\text{diff}} \cdot \frac{1}{T} \nabla \mu. \quad (3.11)$$

## 4. Relations linéaires entre les flux et les affinités

L'expression (3.11) de  $\sigma_S$  correspond au choix de flux  $\mathbf{J}_Q - \mu \mathbf{J}^{\text{diff}}$  et  $\mathbf{J}^{\text{diff}}$ , dont les affinités conjuguées sont respectivement  $\nabla(1/T)$  et  $-(1/T)\nabla\mu$ . On peut écrire les relations linéaires entre les flux et les affinités sous la forme :

$$\begin{cases} \mathbf{J}^{\text{diff}} = -L_{11} \frac{1}{T} \nabla \mu + L_{12} \nabla \left( \frac{1}{T} \right) \\ \mathbf{J}_Q - \mu \mathbf{J}^{\text{diff}} = -L_{21} \frac{1}{T} \nabla \mu + L_{22} \nabla \left( \frac{1}{T} \right), \end{cases} \quad (4.1)$$

<sup>1</sup> On a :

$$\mathbf{J}_Q = \mathbf{J}_E - h_A n c \mathbf{u} - h_B n (1 - c) \mathbf{u}.$$

Par ailleurs, posant  $\mathbf{J}_Q^* = T \mathbf{J}_S$ , on a :

$$\mathbf{J}_Q^* = \mathbf{J}_E - \mu_A \mathbf{J}_A - \mu_B \mathbf{J}_B.$$

Le flux de chaleur dû à la conduction thermique, noté ici  $\mathbf{J}_Q^{\text{cond}}$ , est défini par :

$$\mathbf{J}_Q^{\text{cond}} = \mathbf{J}_Q^* - T_{sA} \mathbf{J}_A - T_{sB} \mathbf{J}_B.$$

On a donc la relation :

$$\mathbf{J}_Q^{\text{cond}} = \mathbf{J}_Q - h_A \mathbf{J}_A^{\text{diff}} - h_B \mathbf{J}_B^{\text{diff}}.$$

La différence entre  $\mathbf{J}_Q$  et  $\mathbf{J}_Q^{\text{cond}}$  représente ce qui, dans le transport de chaleur, est dû à la diffusion de matière.

<sup>2</sup> Dans un fluide pur, les flux diffusifs sont nuls, et la source d'entropie se réduit à sa partie thermique (on ne tient pas compte ici des phénomènes visqueux) :

$$\sigma_S = \mathbf{J}_Q \cdot \nabla \left( \frac{1}{T} \right).$$

Cette expression de  $\sigma_S$  sera utilisée au chapitre 16 dans lequel on s'intéresse au calcul microscopique de la conductivité thermique d'un fluide.

où les coefficients cinétiques vérifient la relation de symétrie d'Onsager  $L_{12} = L_{21}$ .

#### 4.1. Conductivité thermique du mélange

En éliminant  $\nabla\mu$  entre les deux équations (4.1), on obtient une expression de  $\mathbf{J}_Q$  en termes de  $\mathbf{J}^{\text{diff}}$  et de  $\nabla(1/T)$  :

$$\mathbf{J}_Q = \left( \mu + \frac{L_{21}}{L_{11}} \right) \mathbf{J}^{\text{diff}} + \frac{L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21}}{L_{11}} \nabla\left(\frac{1}{T}\right). \quad (4.2)$$

Lorsque le flux de diffusion est nul ( $\mathbf{J}^{\text{diff}} = 0$ ), on a thermoconduction pure ( $\mathbf{J}_Q = -\kappa\nabla T$ ). On en déduit l'expression de la conductivité thermique du mélange fluide en termes des coefficients cinétiques :

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

#### 4.2. Coefficients de diffusion et de thermodiffusion

Le potentiel chimique  $\mu$  d'un mélange fluide binaire dépend *a priori* de la pression, de la température et de la concentration. La pression étant ici uniforme, on a simplement :

$$\nabla\mu = \left. \frac{\partial\mu}{\partial T} \right|_{p,c} \nabla T + \left. \frac{\partial\mu}{\partial c} \right|_{p,T} \nabla c. \quad (4.4)$$

En introduisant l'expression (4.4) de  $\nabla\mu$  dans les équations (4.1) et en tenant compte de la relation de symétrie d'Onsager, on obtient pour le flux de diffusion et le flux de chaleur des expressions de la forme :

$$\begin{cases} \mathbf{J}^{\text{diff}} = -nD \left( \nabla c + \frac{k_T}{T} \nabla T \right) \\ \mathbf{J}_Q = \left( \mu + k_T \left. \frac{\partial\mu}{\partial c} \right|_{p,T} - T \left. \frac{\partial\mu}{\partial T} \right|_{p,c} \right) \mathbf{J}^{\text{diff}} - \kappa \nabla T. \end{cases} \quad (4.5)$$

En comparant les équations (4.1) et (4.5), on obtient par identification les expressions de  $D$  ainsi que de  $k_T$  en fonction des coefficients cinétiques et des dérivées thermodynamiques. Le coefficient de diffusion est donné par :

$$D = \frac{L_{11}}{n} \frac{1}{T} \left. \frac{\partial\mu}{\partial c} \right|_{p,T}. \quad (4.6)$$

La quantité  $D_T = k_T D$  est le *coefficient de thermodiffusion*. On a :

$$D_T = \frac{T}{n} \left( \frac{L_{11}}{T} \left. \frac{\partial\mu}{\partial T} \right|_{p,c} + \frac{L_{12}}{T^2} \right). \quad (4.7)$$

Le rapport  $k_T = D_T/D$  est le *coefficient de Soret*.

### 4.3. Positivité de la source d'entropie

En revenant à la formule (3.11), et en utilisant les expressions (4.1) des flux et la formule (4.3) pour la conductivité thermique, ainsi que la relation d'Onsager  $L_{12} = L_{21}$ , on obtient :

$$\sigma_S = \frac{\kappa(\nabla T)^2}{T^2} + \frac{(\mathbf{J}^{\text{diff}})^2}{L_{11}}. \quad (4.8)$$

Chacun des termes de la source d'entropie doit être séparément positif ou nul. La positivité du premier terme implique  $\kappa > 0$ . En ce qui concerne le second terme, sa positivité implique  $L_{11} > 0$ , et donc, puisque la dérivée thermodynamique  $\partial\mu/\partial c|_{p,T}$  est toujours positive,  $D > 0$ .

## 5. Effet Soret. Effet Dufour

Le flux de diffusion dû au gradient de température est déterminé par le coefficient de thermodiffusion  $D_T$ . Cet effet a été étudié dans les gaz en 1879 par C. Soret. L'expression (4.5) de  $\mathbf{J}^{\text{diff}}$  montre qu'en l'absence de flux de diffusion, l'existence d'un gradient de température conduit à l'apparition d'un gradient de concentration. On a entre ces deux gradients la relation :

$$\nabla c = -\frac{k_T}{T} \nabla T. \quad (5.1)$$

Pour mettre en évidence l'effet Soret dans un mélange gazeux de concentration moyenne en  $A$  égale à  $c_0$ , on place ce mélange dans une enceinte fermée située entre deux plaques horizontales. On désigne par  $T_B$  la température de la plaque inférieure, et par  $T_H$  celle de la plaque supérieure (on prend  $T_H > T_B$  afin d'éviter l'apparition de courants de convection). On suppose que le coefficient de Soret est de la forme :

$$k_T = \alpha c(1 - c) \quad (5.2)$$

(expression compatible avec le fait qu'il n'y a pas de thermodiffusion dans un fluide pur). Si l'on fait l'approximation :

$$k_T \simeq \alpha c_0(1 - c_0), \quad (5.3)$$

on obtient pour la différence de concentration entre le haut et le bas de l'enceinte l'expression :

$$c_H - c_B = -\alpha c_0(1 - c_0) \log \frac{T_H}{T_B}. \quad (5.4)$$

Une substance dont le coefficient de Soret  $k_T$  est positif (resp. négatif) tend à diffuser vers la zone la plus froide (resp. la plus chaude) et à s'y accumuler<sup>3</sup>.

L'effet inverse de l'effet Soret, c'est-à-dire l'existence d'un courant de chaleur dû à un gradient de concentration, a été étudié en 1872 par L. Dufour.

<sup>3</sup> L'effet Soret est ainsi à la base d'une méthode de séparation de mélanges gazeux isotopiques (en phase liquide, l'ordre de grandeur de l'effet est trop faible pour que l'on puisse en envisager des applications pratiques).

## Bibliographie

L. LANDAU et E. LIFCHITZ, *Mécanique des fluides*, Éditions Mir, Moscou, seconde édition, 1989.

C. VIDAL, G. DEWEL et P. BORCKMANS, *Au-delà de l'équilibre*, Hermann, Paris, 1994.

## Références

L. DUFOUR, Über die Diffusion der Gase durch poröse Wände und die sie begleitenden Temperaturveränderungen, *Annalen der Physik* **28**, 490 (1873).

C. SORET, Propagation de la chaleur dans les cristaux, *Comptes rendus des séances de la Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève* **10**, 15 (1893); *Archives des Sciences Physiques et Naturelles (Genève)* **29**, 4 (1893).

# Chapitre 3

## Description statistique des systèmes hors d'équilibre

*Dans la plupart des problèmes discutés dans ce livre, les systèmes matériels mis en jeu, qu'ils soient gazeux, liquides, ou solides, sont constitués d'un très grand nombre de particules. Lorsqu'un tel système est en équilibre (ou en équilibre local), son état macroscopique peut être paramétré par un nombre limité de variables extensives (ou par leurs densités locales). En revanche, son état microscopique n'est pas connu exactement : le nombre de degrés de liberté microscopiques mis en jeu est en effet si élevé qu'il est tout à fait impossible de disposer d'une connaissance complète du système à ce niveau.*

*Une connaissance aussi détaillée n'est en fait pas nécessaire pour décrire le système de façon macroscopique. En physique statistique, on définit en effet les variables paramétrant l'état macroscopique d'un système à très grand nombre de particules comme des moyennes statistiques des variables associées aux états microscopiques compatibles avec l'état macroscopique considéré. Ces variables microscopiques sont des fonctions des coordonnées et des impulsions de toutes les particules du système. Pour calculer leurs moyennes, on introduit, pour un système classique, la fonction de distribution dans l'espace des phases, ou, pour un système quantique, l'opérateur densité.*

*Hors de l'équilibre, les moyennes définissant les variables macroscopiques sont des fonctions du temps. Pour déterminer leur dépendance temporelle, l'une des procédures les plus couramment utilisées consiste à étudier l'évolution de la fonction de distribution dans l'espace des phases ou celle de l'opérateur densité. Les notions de fonction de distribution dans l'espace des phases et d'opérateur densité, ainsi que leur évolution temporelle, font donc l'objet de ce chapitre d'introduction à la physique statistique hors d'équilibre.*

## 1. Fonction de distribution dans l'espace des phases

### 1.1. Espace des phases

Considérons un système classique de  $N$  particules ponctuelles dans l'espace à 3 dimensions. Il peut s'agir d'un gaz ou d'un liquide, systèmes dans lesquels les mouvements de translation des molécules sont convenablement décrits par les lois de la mécanique classique. Le nombre  $N$  est supposé fixé (le système est fermé). Un *état microscopique* du système est spécifié par la donnée des  $3N$  coordonnées spatiales  $q_1, \dots, q_{3N}$  des particules et des  $3N$  composantes  $p_1, \dots, p_{3N}$  de leurs impulsions. On introduit l'*espace des phases* du système, défini comme un espace à  $6N$  dimensions dans lequel les coordonnées sont  $q_1, \dots, q_{3N}, p_1, \dots, p_{3N}$ . Un état microscopique du système est ainsi spécifié par un point de cet espace. Au cours du temps, le point représentatif de l'état du système se meut dans l'espace des phases d'une manière déterminée par les équations microscopiques du mouvement<sup>1</sup>.

La notion d'espace des phases peut être étendue au cas où d'autres degrés de liberté que les degrés de liberté de translation sont susceptibles d'être traités classiquement<sup>2</sup>. Un système à  $s$  degrés de liberté classiques est ainsi décrit par  $s$  variables de configuration ou coordonnées généralisées  $q_i$  et  $s$  impulsions généralisées  $p_i$ . L'état microscopique du système est alors représenté par un point dans un espace des phases à  $2s$  dimensions.

Les variables dynamiques ou observables microscopiques du système sont des fonctions des  $6N$  (ou, plus généralement, des  $2s$ ) coordonnées et impulsions (le cas échéant, généralisées).

### 1.2. Ensemble de Gibbs

De manière générale, lorsque  $N$  ou  $s$  sont très grands<sup>3</sup>, parler d'un système dans un certain état macroscopique revient en fait à se référer à un nombre extrêmement grand d'états microscopiques<sup>4</sup>, ou encore, suivant une formulation proposée par J.W. Gibbs en 1902, à une collection d'un nombre extrêmement grand de systèmes identiques, se trouvant dans des états microscopiques différents mais dans le même état macroscopique. Cette collection de systèmes constitue un ensemble statistique appelé l'*ensemble de Gibbs*.

<sup>1</sup> La trajectoire du point représentatif dans l'espace des phases est, soit une courbe simple fermée, soit une courbe qui ne se recoupe jamais.

<sup>2</sup> Il peut s'agir, par exemple, des degrés de liberté de rotation dans le cas de molécules polyatomiques.

<sup>3</sup> Pour les systèmes macroscopiques,  $N$  ou  $s$  sont généralement de l'ordre du nombre d'Avogadro.

<sup>4</sup> 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.

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

### 1.3. Fonction de distribution dans l'espace des phases. Variables macroscopiques

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. On peut donc leur associer une densité, appelée *fonction de distribution dans l'espace des phases*. Revenant à l'exemple du fluide classique de  $N$  particules ponctuelles, la fonction de distribution dans l'espace des phases est une fonction  $f$  des coordonnées  $q_1, \dots, q_{3N}, p_1, \dots, p_{3N}$ , ainsi que, dans le cas hors d'équilibre, du temps  $t$ . Par définition, la quantité :

$$f(q_1, \dots, q_{3N}, p_1, \dots, p_{3N}, t) dq_1 \dots dq_{3N} dp_1 \dots dp_{3N} \quad (1.1)$$

est la probabilité pour que le point représentatif de l'état microscopique du fluide se trouve à l'instant  $t$  dans l'élément de volume  $dq_1 \dots dq_{3N} dp_1 \dots dp_{3N}$  centré au point de coordonnées  $q_1, \dots, q_{3N}, p_1, \dots, p_{3N}$  de l'espace des phases. Cette probabilité peut être désignée aussi de manière abrégée par  $f(q, p, t) dqdp$ . La fonction de distribution dans l'espace des phases est une quantité positive. *A priori*, elle doit être normalisée de sorte que :

$$\int f(q, p, t) dqdp = 1, \quad (1.2)$$

l'intégration s'effectuant dans tout l'espace des phases.

Une fois connue la fonction de distribution, on calcule la moyenne d'ensemble  $\langle A(t) \rangle$  d'une variable microscopique  $A(q, p)$  comme l'intégrale dans l'espace des phases de  $A(q, p)$  pondérée par  $f(q, p, t)$  :

$$\langle A(t) \rangle = \frac{\int A(q, p) f(q, p, t) dqdp}{\int f(q, p, t) dqdp}. \quad (1.3)$$

La moyenne  $\langle A(t) \rangle$  représente une variable macroscopique. Sa valeur reste inchangée si la normalisation de  $f(q, p, t)$  est modifiée. En pratique, on utilise fréquemment, au lieu de la condition (1.2), la normalisation :

$$\frac{1}{N!h^{3N}} \int f(q, p, t) dqdp = 1, \quad (1.4)$$

où  $h$  est la constante de Planck<sup>5</sup>.

#### 1.4. Évolution de $f(q, p, t)$ : équation de Liouville

On considère un système classique isolé de  $N$  particules, décrit par un hamiltonien  $H(q_i, p_i)$  indépendant du temps. Les équations microscopiques du mouvement sont les équations de Hamilton :

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad i = 1, \dots, 3N. \quad (1.5)$$

Il est possible, à partir des équations (1.5), d'établir l'équation d'évolution de la fonction de distribution  $f(q, p, t)$ . Pour cela, on s'intéresse à l'évolution temporelle du nombre  $n$  de points représentatifs contenus dans un volume arbitraire  $\mathcal{V}$  de l'espace des phases. Ce nombre est donné par l'intégrale<sup>6</sup> :

$$n = \mathcal{N} \int_{\mathcal{V}} f(q, p, t) dqdp. \quad (1.6)$$

La vitesse de variation de  $n$  est :

$$\frac{dn}{dt} = \mathcal{N} \int_{\mathcal{V}} \frac{\partial f}{\partial t} dqdp. \quad (1.7)$$

Or les points représentatifs ne sont ni créés ni détruits. La vitesse de variation de  $n$  est donc égal au flux des points représentatifs à travers la surface fermée  $\Sigma$  entourant le volume  $\mathcal{V}$ . On a ainsi :

$$\frac{dn}{dt} = -\mathcal{N} \int_{\Sigma} f \mathbf{u} \cdot \boldsymbol{\nu} d\Sigma, \quad (1.8)$$

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  $\Sigma$  et orienté vers l'extérieur. L'intégrale de surface au second membre de l'équation (1.8) peut être transformée en intégrale de volume :

$$\frac{dn}{dt} = -\mathcal{N} \int_{\mathcal{V}} \nabla \cdot (f \mathbf{u}) dqdp. \quad (1.9)$$

Les expressions (1.7) et (1.9) de  $dn/dt$  doivent être identiques quel que soit le volume  $\mathcal{V}$ . On en déduit l'équation de conservation locale du nombre de points représentatifs dans l'espace des phases :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \nabla \cdot (f \mathbf{u}) = 0. \quad (1.10)$$

<sup>5</sup> Ce choix de normalisation permet en effet 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  $dqdp/N!h^{3N}$  ainsi que la fonction de distribution  $f(q, p, t)$  comme des quantités sans dimensions.

<sup>6</sup> On utilise ici la normalisation (1.2).

Pour prendre en compte les équations microscopiques du mouvement, on explicite  $\nabla.(f\mathbf{u})$  :

$$\nabla.(f\mathbf{u}) = \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial f}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial f}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) + \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) f. \quad (1.11)$$

La seconde somme figurant au second membre de l'équation (1.11) est nulle : c'est une conséquence des équations (1.5). On a donc simplement :

$$\nabla.(f\mathbf{u}) = \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial f}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial f}{\partial p_i} \dot{p}_i \right). \quad (1.12)$$

En utilisant de nouveau les équations de Hamilton, on peut mettre l'équation de conservation locale (1.10) sous la forme de l'équation de Liouville :

$$\boxed{\frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial f}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial f}{\partial p_i} \right) = 0.} \quad (1.13)$$

La somme figurant au premier membre de l'équation (1.13) est le *crochet de Poisson* de  $H$  et de  $f$ , que l'on désigne par<sup>7</sup>  $\{H, f\}$ . On a donc :

$$\boxed{\frac{\partial f}{\partial t} + \{H, f\} = 0.} \quad (1.14)$$

L'équation (1.14) peut être réécrite de manière formelle comme :

$$\boxed{\frac{\partial f}{\partial t} = -i\mathcal{L}f.} \quad (1.15)$$

Dans l'équation (1.15),  $\mathcal{L}$  désigne l'*opérateur de Liouville* défini par :

$$\mathcal{L}\bullet = -i\{H, \bullet\}, \quad (1.16)$$

---

<sup>7</sup> La convention de signe intervenant dans la définition du crochet de Poisson n'est pas universelle. On utilise ici la convention :

$$\{\alpha, \beta\} = \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial p_i} \frac{\partial \beta}{\partial q_i} - \frac{\partial \alpha}{\partial q_i} \frac{\partial \beta}{\partial p_i} \right).$$

où le symbole  $\bullet$  représente une fonction quelconque des coordonnées et des impulsions généralisées. Le hamiltonien  $H$  ne dépendant pas du temps, l'intégration formelle de l'équation d'évolution (1.15) donne pour la fonction de distribution à l'instant  $t$  l'expression :

$$f(q, p, t) = e^{-i\mathcal{L}t} f(q, p). \quad (1.17)$$

Dans la formule (1.17),  $f(q, p)$  représente la fonction de distribution à un certain instant choisi comme origine des temps.

### 1.5. Forme équivalente de l'équation de Liouville

Revenant à l'équation (1.10), on peut aussi l'écrire :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla f + f \nabla \cdot \mathbf{u} = 0. \quad (1.18)$$

Compte tenu des équations de Hamilton, on a  $\nabla \cdot \mathbf{u} = 0$ . En introduisant la *dérivée particulaire* ou *dérivée hydrodynamique*, définie par<sup>8</sup> :

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla, \quad (1.19)$$

on obtient de nouveau, à partir de l'équation (1.18), l'équation de Liouville, écrite cette fois sous la forme :

$$\boxed{\frac{df}{dt} = 0.} \quad (1.20)$$

L'équation (1.20) peut être interprétée comme le fait que l'ensemble des points représentatifs du système dans l'espace des phases se comporte comme un fluide incompressible (c'est-à-dire comme un fluide dont la densité  $f$  ne change pas lorsque l'on suit l'écoulement au cours du temps).

## 2. Opérateur densité

En physique statistique quantique, c'est l'*opérateur densité*  $\rho(t)$  qui joue le rôle de la fonction de distribution  $f(q, p, t)$  de la physique statistique classique. Cependant,  $\rho(t)$  porte une information plus riche que  $f(q, p, t)$ , en précisant les corrélations quantiques entre variables dynamiques, corrélations inexistantes classiquement.

---

<sup>8</sup> La formule (1.19) établit le lien, en ce qui concerne la dérivation par rapport au temps, entre la description *lagrangienne*, dans laquelle la dérivée  $d/dt$  prend en compte le mouvement du fluide, et la description eulérienne, dans laquelle la dérivée  $\partial/\partial t$  est calculée en un point fixé de l'espace.

### 2.1. États purs et mélanges statistiques d'états

On considère un système quantique isolé, décrit par un hamiltonien  $H$  indépendant du temps. Un état microscopique, que l'on appelle aussi *état pur*, est un état de la forme :

$$|\phi\rangle = \sum_n c_n |\phi_n\rangle, \quad (2.1)$$

où les  $\{|\phi_n\rangle\}$  désignent les états propres, formant une base orthonormée, d'un ensemble complet d'observables qui commutent. 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 observable microscopique  $A$  dans l'état pur  $|\phi\rangle$  est :

$$\langle A \rangle = \langle \phi | A | \phi \rangle = \sum_{n,m} \langle \phi_n | A | \phi_m \rangle c_n^* c_m. \quad (2.2)$$

En physique statistique, on cherche à décrire des ensembles statistiques de systèmes se trouvant dans un état macroscopique donné, défini 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 associée une probabilité d'occurrence  $p_i$ . C'est pourquoi un état macroscopique est appelé aussi *mélange statistique d'états*. Les probabilités  $p_i$  sont positives et normalisées :

$$\sum_i p_i = 1. \quad (2.3)$$

La valeur moyenne d'une grandeur physique  $A$  dans l'état macroscopique considéré est :

$$\langle A \rangle = \sum_i p_i \langle \psi_i | A | \psi_i \rangle. \quad (2.4)$$

### 2.2. Définition de l'opérateur densité

Les états  $\{|\psi_i\rangle\}$  du mélange statistique se décomposent sur la base orthonormée  $\{|\phi_n\rangle\}$  :

$$|\psi_i\rangle = \sum_n c_{ni} |\phi_n\rangle. \quad (2.5)$$

En introduisant le développement (2.5) dans la formule (2.4), on obtient :

$$\langle A \rangle = \sum_i p_i \sum_{n,m} \langle \phi_n | A | \phi_m \rangle c_{ni}^* c_{mi}. \quad (2.6)$$

On introduit alors l'opérateur densité  $\rho$  défini par :

$$\rho = \sum_i |\psi_i\rangle p_i \langle \psi_i|. \quad (2.7)$$

L'opérateur densité est hermitique et positif<sup>9</sup>. Sur la base orthonormée  $\{|\phi_n\rangle\}$ , il a pour éléments de matrice :

$$\rho_{mn} = \langle \phi_m | \rho | \phi_n \rangle = \sum_i p_i c_{ni}^* c_{mi}. \quad (2.8)$$

Il est donc caractérisé par la *matrice densité* d'éléments  $\rho_{mn}$ . La condition de normalisation (2.3) implique que la trace de l'opérateur densité est égale à l'unité :

$$\text{Tr } \rho = \sum_n \langle \phi_n | \rho | \phi_n \rangle = \sum_i p_i \sum_n |c_{ni}|^2 = \sum_i p_i = 1. \quad (2.9)$$

Toute l'information concernant l'état macroscopique du système est contenue dans l'opérateur densité. 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 de la matrice densité sont appelés *populations*. Les éléments non diagonaux sont appelés *cohérences*.

On a la relation :

$$\langle A \rangle = \sum_{n,m} \langle \phi_m | \rho | \phi_n \rangle \langle \phi_n | A | \phi_m \rangle, \quad (2.10)$$

soit :

$$\langle A \rangle = \text{Tr}(\rho A). \quad (2.11)$$

### 2.3. Évolution de $\rho(t)$ : équation de Liouville-von Neumann

Le système étant isolé, chacun des états du mélange statistique évolue selon l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{d|\psi_i(t)\rangle}{dt} = H|\psi_i(t)\rangle. \quad (2.12)$$

L'opérateur densité défini par la formule (2.7) évolue donc selon l'équation de *Liouville-von Neumann* :

$$\frac{d\rho}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [H, \rho]. \quad (2.13)$$

L'équation (2.13) peut être réécrite de manière formelle comme :

$$\frac{d\rho}{dt} = -i\mathcal{L}\rho. \quad (2.14)$$

Le symbole  $\mathcal{L}$  désigne ici l'*opérateur de Liouville* quantique<sup>10</sup>, défini par :

$$\mathcal{L}\bullet = \frac{1}{\hbar} [H, \bullet], \quad (2.15)$$

où le symbole  $\bullet$  représente un opérateur quelconque.

<sup>9</sup> La positivité de  $\rho$  signifie que, pour tout état  $|\phi\rangle$ , on a  $\langle \phi | \rho | \phi \rangle \geq 0$ .

<sup>10</sup> L'opérateur de Liouville n'agit 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*.

Le hamiltonien ne dépendant pas du temps, l'intégration formelle de l'équation d'évolution (2.14) donne pour l'opérateur densité à l'instant  $t$  l'expression :

$$\rho(t) = e^{-i\mathcal{L}t}\rho. \quad (2.16)$$

Dans la formule (2.16),  $\rho$  représente l'opérateur densité à un certain instant choisi comme origine des temps<sup>11</sup>. On peut aussi écrire, de manière équivalente :

$$\rho(t) = e^{-iHt/\hbar}\rho e^{iHt/\hbar}. \quad (2.17)$$

Si les  $\{|\phi_n\rangle\}$  sont les états propres de  $H$ , d'énergies  $\epsilon_n$ , on a :

$$\begin{cases} \rho_{nn}(t) = \rho_{nn} \\ \rho_{mn}(t) = \rho_{mn}e^{-i\omega_{mn}t}, & m \neq n, \end{cases} \quad (2.18)$$

avec  $\omega_{mn} = (\epsilon_m - \epsilon_n)/\hbar$ . Sur la base des états propres de  $H$ , les populations sont indépendantes du temps et les cohérences oscillent aux fréquences angulaires de Bohr  $\omega_{mn}$ .

### 3. Systèmes à l'équilibre

Les situations d'équilibre rencontrées le plus souvent sont, soit celle d'un système fermé susceptible d'échanger de la chaleur avec un thermostat (équilibre canonique), soit celle d'un système ouvert pouvant échanger de la chaleur et des particules avec un réservoir (équilibre grand canonique). Nous allons donner la forme de l'opérateur densité (*resp.* de la fonction de distribution classique) dans ces deux situations.

#### 3.1. Système fermé : équilibre canonique

L'opérateur densité (*resp.* la fonction de distribution) d'un système de hamiltonien  $H$ , en équilibre avec un thermostat à la température  $T$ , est l'opérateur densité (*resp.* la fonction de distribution) canonique :

$$\rho \text{ (resp. } f) = \frac{1}{Z}e^{-\beta H}, \quad \beta = (kT)^{-1}. \quad (3.1)$$

La fonction de partition  $Z$  s'exprime comme une somme discrète sur les états du système (*resp.* comme une intégrale dans l'espace des phases du système).

<sup>11</sup> L'utilisation de l'opérateur de Liouville conduit pour  $\rho(t)$  et  $f(q, p, t)$  à des expressions formellement analogues (formules (2.16) et (1.17)).

- *Cas quantique*

On a :

$$Z = \text{Tr}(e^{-\beta H}), \quad (3.2)$$

où la trace porte sur tous les états du système.

- *Cas classique*

La trace est remplacée par une intégrale dans l'espace des phases. La fonction de partition d'un système classique de  $N$  particules dans un espace à 3 dimensions s'écrit par exemple :

$$Z_N = \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\beta H} dq dp. \quad (3.3)$$

### 3.2. Système ouvert : équilibre grand canonique

L'opérateur densité (*resp.* la fonction de distribution) d'un système de hamiltonien  $H$ , en équilibre avec un réservoir de température  $T$  et de potentiel chimique  $\mu$ , est l'opérateur densité (*resp.* la fonction de distribution) grand canonique :

$$\rho \text{ (resp. } f) = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(H-\mu N)}. \quad (3.4)$$

Dans la formule (3.4)  $\Xi$  désigne la grande fonction de partition.

- *Cas quantique*

Pour un système quantique, on a :

$$\Xi = \text{Tr}[e^{-\beta(H-\mu N)}]. \quad (3.5)$$

La trace porte sur tous les états, avec toutes les valeurs possibles du nombre  $N$  de particules.

- *Cas classique*

Pour obtenir la grande fonction de partition d'un système classique, on peut par exemple utiliser la relation générale :

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z_N, \quad (3.6)$$

dans laquelle  $Z_N$  représente la fonction de partition d'un système classique de  $N$  particules (formule (3.3)).

## 4. Évolution des variables macroscopiques : cas classique

Soit  $A(q, p)$  une variable dynamique microscopique du système. Pour étudier l'évolution temporelle de la variable macroscopique associée à  $\langle A(t) \rangle$ , on peut adopter l'une ou l'autre de deux approches, qui diffèrent par la façon dont sont prises en compte les dépendances temporelles, mais qui conduisent *in fine* à des résultats identiques.

### 4.1. Les deux approches

#### • Première approche

On considère que la variable  $A(q, p)$  ne dépend pas du temps, et que la fonction de distribution  $f(q, p, t)$  évolue au cours du temps en suivant l'équation de Liouville (1.15). La valeur moyenne  $\langle A(t) \rangle$  donnée par la formule (1.3) s'écrit, à l'aide de la normalisation (1.4),

$$\langle A(t) \rangle = \frac{1}{N!h^{3N}} \int A(q, p) f(q, p, t) dqdp, \quad (4.1)$$

soit, en utilisant l'expression (1.17) de  $f(q, p, t)$  :

$$\langle A(t) \rangle = \frac{1}{N!h^{3N}} \int A(q, p) e^{-i\mathcal{L}t} f(q, p) dqdp. \quad (4.2)$$

#### • Seconde approche

On utilise le fait que les coordonnées et les impulsions généralisées évoluent au cours du temps en suivant les équations de Hamilton (1.5). On considère donc que la variable dynamique  $A[q(t), p(t)] = A(t)$  évolue elle aussi au cours du temps. On a :

$$\frac{dA}{dt} = \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial A}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial A}{\partial p_i} \dot{p}_i \right), \quad (4.3)$$

soit, compte tenu des équations de Hamilton :

$$\frac{dA}{dt} = \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial A}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial A}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right). \quad (4.4)$$

La somme intervenant au second membre de l'équation (4.4) est le crochet de Poisson de  $H$  et de  $A$ . L'équation (4.4) s'écrit donc :

$$\frac{dA}{dt} = \{H, A\}, \quad (4.5)$$

soit, à l'aide de l'opérateur de Liouville (1.16) :

$$\boxed{\frac{dA}{dt} = i\mathcal{L}A.} \quad (4.6)$$

Le hamiltonien ne dépendant pas du temps, l'intégration formelle de l'équation (4.6) donne pour  $A(t)$  l'expression :

$$A(t) = e^{i\mathcal{L}t} A(q, p). \quad (4.7)$$

Dans cette approche, la valeur moyenne  $\langle A(t) \rangle$  s'écrit :

$$\langle A(t) \rangle = \frac{1}{N!h^{3N}} \int A(t) f(q, p) dqdp, \quad (4.8)$$

soit, en utilisant la formule (4.7) :

$$\boxed{\langle A(t) \rangle = \frac{1}{N!h^{3N}} \int e^{i\mathcal{L}t} A(q, p) f(q, p) dqdp.} \quad (4.9)$$

## 4.2. Équivalence des deux approches

Les deux approches que nous venons de décrire sont les analogues classiques des points de vue ou « représentations » connus en mécanique quantique sous les noms de point de vue de Schrödinger et de point de vue de Heisenberg. Comme en mécanique quantique<sup>12</sup>, ces deux approches sont équivalentes, en ce sens qu'elles conduisent aux mêmes résultats pour les valeurs moyennes des grandeurs physiques.

Pour établir cette équivalence dans le cas classique, le plus simple est de comparer les expressions de  $d\langle A(t) \rangle/dt$  dans la première approche,

$$\frac{d\langle A(t) \rangle}{dt} = \frac{1}{N!h^{3N}} (-i) \int A\mathcal{L}f dqdp, \quad (4.10)$$

et dans la seconde :

$$\frac{d\langle A(t) \rangle}{dt} = \frac{1}{N!h^{3N}} i \int \mathcal{L}A f dqdp. \quad (4.11)$$

<sup>12</sup> La démonstration de l'équivalence dans le cas quantique est effectuée au paragraphe 5.

Pour démontrer l'identité des expressions (4.10) et (4.11) de  $d\langle A(t)\rangle/dt$ , il suffit de démontrer la propriété suivante de l'opérateur de Liouville,

$$-i \int A \mathcal{L} f dqdp = i \int \mathcal{L} A f dqdp, \quad (4.12)$$

propriété qui s'écrit, de manière plus explicite :

$$- \int A \{H, f\} dqdp = \int \{H, A\} f dqdp. \quad (4.13)$$

La formule (4.13) 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  $p_i = \pm\infty$ . Il résulte de la propriété (4.12) que les expressions (4.10) et (4.11) de  $d\langle A(t)\rangle/dt$  sont identiques. On en déduit l'identité des expressions (4.2) et (4.9) de  $\langle A(t)\rangle$ . Cette identité se traduit par l'égalité :

$$\int A(q, p) e^{-i\mathcal{L}t} f(q, p) dqdp = \int e^{i\mathcal{L}t} A(q, p) f(q, p) dqdp, \quad (4.14)$$

qui permet de transférer la dépendance en temps de la fonction de distribution vers les variables dynamiques, et *vice versa*.

## 5. Évolution des variables macroscopiques : cas quantique

On considère une observable  $A$  d'un système quantique. Pour déterminer l'évolution temporelle de la variable macroscopique associée à la valeur moyenne  $\langle A(t)\rangle$ , on peut adopter, soit le point de vue de Schrödinger, soit le point de vue de Heisenberg.

### 5.1. Les deux points de vue

#### • Point de vue de Schrödinger

L'opérateur densité évolue au cours du temps selon l'équation de Liouville-Neumann (2.13). La valeur moyenne  $\langle A(t)\rangle$ , donnée par :

$$\langle A(t)\rangle = \text{Tr}[\rho(t)A], \quad (5.1)$$

s'écrit, d'après l'expression (2.17) de  $\rho(t)$  :

$$\langle A(t)\rangle = \text{Tr}(e^{-iHt/\hbar} \rho e^{iHt/\hbar} A). \quad (5.2)$$

- Point de vue de Heisenberg

Les observables évoluent au cours du temps. 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  $\mathcal{L}$  défini par l'équation (2.15) :

$$\boxed{\frac{dA}{dt} = i\mathcal{L}A.} \quad (5.4)$$

Le hamiltonien ne dépendant pas du temps, l'intégration formelle de l'équation (5.4) donne pour  $A(t)$  l'expression<sup>13</sup> :

$$A(t) = e^{i\mathcal{L}t} A, \quad (5.5)$$

qui s'écrit aussi :

$$A(t) = e^{iHt/\hbar} A e^{-iHt/\hbar}. \quad (5.6)$$

La valeur moyenne  $\langle A(t) \rangle$  s'exprime comme :

$$\langle A(t) \rangle = \text{Tr}[\rho A(t)], \quad (5.7)$$

soit, d'après l'expression (5.6) de  $A(t)$  :

$$\boxed{\langle A(t) \rangle = \text{Tr}(\rho e^{iHt/\hbar} A e^{-iHt/\hbar}).} \quad (5.8)$$

## 5.2. Équivalence des deux points de vue

Les points de vue de Schrödinger et de Heisenberg sont équivalents : ils fournissent en effet les mêmes résultats pour les valeurs moyennes des grandeurs physiques, comme le montre l'identité des expressions (5.2) et (5.8) de  $\langle A(t) \rangle$  (la démonstration de l'équivalence repose ici sur l'invariance de la trace par permutation circulaire des opérateurs).

---

<sup>13</sup> Ici encore, l'utilisation de l'opérateur de Liouville conduit à une analogie formelle entre la formule quantique (5.5) et la formule classique (4.7).

## Bibliographie

- R. BALESCU, *Statistical dynamics. Matter out of equilibrium*, Imperial College Press, London, 1997.
- R. BALIAN, *From microphysics to macrophysics*, Vol. 1, Springer-Verlag, Berlin, 1991.
- C. COHEN-TANNOUJJI, B. DIU et F. LALOË, *Mécanique quantique*, Tome 1, Hermann, Paris, 1973.
- H. GRABERT, *Projection operator techniques in nonequilibrium statistical mechanics*, Springer Tracts in Modern Physics **95**, Springer-Verlag, Berlin, 1982.
- R. KUBO, M. TODA and N. HASHITSUME, *Statistical physics II : nonequilibrium statistical mechanics*, Springer-Verlag, Berlin, second edition, 1991.
- L. LANDAU et E. LIFCHITZ, *Mécanique*, Éditions Mir, Moscou, quatrième édition, 1982.
- D.A. MCQUARRIE, *Statistical mechanics*, Harper Collins Publishers, New York, 1976.
- L.E. REICHL, *A modern course in statistical physics*, Wiley, New York, second edition, 1998.
- M. TODA, R. KUBO and N. SAITÔ, *Statistical physics I : equilibrium statistical mechanics*, Springer-Verlag, Berlin, second edition, 1992.
- D. ZUBAREV, V. MOROZOV and G. RÖPKE, *Statistical mechanics of nonequilibrium processes*, Vol. 1 : *Basic concepts, kinetic theory*, Akademie Verlag, Berlin, 1996.

## Références

- R. BALIAN, De la mécanique statistique hors d'équilibre aux équations de transport, *Ann. Phys. Fr.* **21**, 437 (1996).



# Chapitre 4

## Systemes classiques. Fonctions de distribution reduites

*Pour pouvoir determiner la fonction de distribution d'un systeme classique tel qu'un gaz ou un liquide, il est necessaire de connaître son hamiltonien. La structure de celui-ci depend de la nature des interactions entre les particules, ainsi que de la presence eventuelle de champs exterieurs. Nous nous interessons ici à un systeme de particules dont les interactions sont limitees aux interactions de paire. Même dans ce cas, la resolution de l'equation de Liouville constitue un probleme extremement complique, principalement parce que la fonction de distribution concerne l'ensemble des particules en interaction.*

*Cependant, les variables dynamiques interessantes en pratique, par exemple l'energie cinetique ou l'energie potentielle du systeme, sont des sommes de quantites dont chacune fait intervenir les coordonnees et les impulsions d'un tres petit nombre de particules. C'est pourquoi l'on introduit des fonctions de distribution reduites (concernant un nombre limite de particules), dont la connaissance suffit à determiner les valeurs moyennes des variables dynamiques pertinentes. Parmi les fonctions de distribution reduites, celle qui joue le role le plus important est la fonction de distribution à une particule. Son evolution se deduit d'une hierarchie d'equations couplees faisant intervenir successivement les fonctions de distribution reduites à une, deux ... particules.*

*À ce stade, on est donc amene à proposer des schemas d'approximation permettant d'obtenir, à partir de la hierarchie d'equations couplees pour les fonctions de distribution reduites, une equation d'evolution fermee pour la fonction de distribution à une particule. Diverses equations d'evolution approchees ont ainsi été introduites, chacune étant adaptée à un contexte physique specifique. À titre d'exemple, on presente dans ce chapitre l'equation de Vlasov decrivant le debut de l'evolution d'un gaz ionise à partir d'un etat initial hors d'equilibre.*

## 1. Systèmes de particules classiques avec des interactions de paire

On s'intéresse à un système de  $N$  particules classiques identiques en interaction ( $N \gg 1$ ). Il peut s'agir de molécules, d'atomes, ou d'ions. Ces particules, considérées comme ponctuelles, sont supposées confinées à l'intérieur d'une boîte de volume donné.

La forme du hamiltonien du système dépend du type d'interactions entre les particules et de la présence éventuelle de champs extérieurs appliqués.

- *Particules avec des interactions de paire*

Pour un système de  $N$  particules ponctuelles identiques de masse  $m$  en l'absence de champs extérieurs, il est possible, dans la plupart des cas intéressants en pratique, d'écrire le hamiltonien comme une somme de termes d'énergie cinétique et de termes d'énergie potentielle d'interaction de paire<sup>1</sup> :

$$H_N = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^N u(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|). \quad (1.1)$$

Dans la formule (1.1), chacun des termes d'interaction de paire est supposé ne dépendre que de la distance entre les deux particules  $i$  et  $j$  de la paire considérée<sup>2</sup>. Les interactions qui feraient intervenir plus de deux particules ne sont pas prises en compte dans le hamiltonien (1.1).

- *Particules avec des interactions de paire en présence d'un potentiel scalaire*

En présence d'un potentiel scalaire  $\phi(\mathbf{r})$  correspondant à un champ gravitationnel ou à un champ électrique extérieur, le hamiltonien s'écrit :

$$H_N = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N \phi(\mathbf{r}_i) + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^N u(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|). \quad (1.2)$$

- *Particules avec des interactions de paire en présence d'un potentiel scalaire et d'un potentiel vecteur*

Si les particules portent une charge  $q$  et sont soumises à un champ électromagnétique extérieur dérivant d'un potentiel scalaire  $\phi(\mathbf{r}, t)$  et d'un potentiel vecteur  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ , le hamiltonien s'écrit :

$$H_N = \sum_{i=1}^N \frac{[\mathbf{p}_i - q\mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t)/c]^2}{2m} + q \sum_{i=1}^N \phi(\mathbf{r}_i, t) + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^N u(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|), \quad (1.3)$$

où  $c$  est la vitesse de la lumière.

<sup>1</sup> Les interactions de paire sont des interactions entre les particules prises deux à deux.

<sup>2</sup> Quelques potentiels d'interaction de paire parmi les plus couramment utilisés sont décrits en appendice à la fin de ce chapitre.

## 2. Équation de Liouville

### 2.1. Fonction de distribution dans l'espace des phases

De façon générale, pour un système classique décrit par des coordonnées généralisées  $q_i$  et des impulsions généralisées  $p_i$ , la connaissance de la fonction de distribution dans l'espace des phases  $f(q, p, t)$  permet de calculer la moyenne d'ensemble  $\langle A(t) \rangle$  d'une variable dynamique  $A(q, p)$  (la moyenne  $\langle A(t) \rangle$  s'exprime comme l'intégrale dans l'espace des phases de la variable dynamique concernée pondérée par la fonction de distribution).

Dans le cas d'un système de  $N$  particules identiques ponctuelles et indiscernables, de positions  $\mathbf{r}_i$  et d'impulsions  $\mathbf{p}_i$  ( $i = 1, \dots, N$ ), la fonction de distribution  $f(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N, t)$  n'est pas modifiée lorsque l'on échange entre elles deux particules. Elle est donc invariante par rapport à une permutation quelconque des indices  $i$ . Nous utiliserons la normalisation suivante :

$$\frac{1}{N!h^{3N}} \int f(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N, t) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_N = 1. \quad (2.1)$$

La fonction de distribution elle-même peut s'écrire sous la forme d'une moyenne dans l'espace des phases :

$$f(\mathbf{r}'_1, \mathbf{p}'_1, \dots, \mathbf{r}'_N, \mathbf{p}'_N, t) = N!h^{3N} \left\langle \prod_{i=1}^N \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_i) \delta(\mathbf{p}_i - \mathbf{p}'_i) \right\rangle. \quad (2.2)$$

L'évolution de  $f$  est régie par l'équation de Liouville  $df/dt = 0$ , que nous nous proposons d'expliciter en tenant compte de la forme spécifique du hamiltonien  $H_N$ .

### 2.2. Forme générale de l'équation de Liouville

L'équation de Liouville s'écrit :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \dot{\mathbf{r}}_i \cdot \nabla_{\mathbf{r}_i} f + \sum_{i=1}^N \dot{\mathbf{p}}_i \cdot \nabla_{\mathbf{p}_i} f = 0. \quad (2.3)$$

Dans l'équation (2.3),  $\nabla_{\mathbf{r}_i}$  (*resp.*  $\nabla_{\mathbf{p}_i}$ ) désigne le gradient par rapport aux variables de position (*resp.* d'impulsion) de la particule  $i$ . S'il est clair que  $\dot{\mathbf{r}}_i$  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 a, d'une manière générale,

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = \mathbf{F}_i, \quad (2.4)$$

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<sup>3</sup>, et des forces  $\mathbf{X}_{ij}$  dues aux autres particules :

$$\mathbf{F}_i = \mathbf{X}_i + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \mathbf{X}_{ij}. \quad (2.5)$$

La force  $\mathbf{X}_{ij}$  dérive du potentiel d'interaction de paire correspondant :

$$\mathbf{X}_{ij} = -\nabla_{\mathbf{r}_i} u(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|). \quad (2.6)$$

Nous allons maintenant introduire l'expression de  $\dot{\mathbf{p}}_i$  dans l'équation (2.3), tout d'abord dans le cas sans interactions ( $\mathbf{F}_i = \mathbf{X}_i$ ), puis dans le cas d'interactions de paire ( $\mathbf{F}_i = \mathbf{X}_i + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \mathbf{X}_{ij}$ ).

### 2.3. Particules sans interactions

Lorsque les particules n'interagissent pas, le hamiltonien  $H_N$  se décompose en une somme de termes à une particule (la forme de ces termes dépend de la physique du problème, c'est-à-dire notamment de la présence de champs extérieurs). La force  $\mathbf{F}_i$  se réduit à la force  $\mathbf{X}_i$ . Elle ne dépend donc que des paramètres de la particule  $i$ . Le premier membre de l'équation de Liouville (2.3) comporte par conséquent des sommes de termes à une particule. Cette équation s'écrit :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i \cdot \nabla_{\mathbf{r}_i} f + \sum_{i=1}^N \mathbf{X}_i \cdot \nabla_{\mathbf{p}_i} f = 0. \quad (2.7)$$

### 2.4. Particules en présence d'interactions de paire

En présence d'interactions de paire, il n'est plus possible de décomposer  $H_N$  en une somme de termes à une particule. La force  $\mathbf{F}_i$  est la somme de  $\mathbf{X}_i$  et des forces  $\mathbf{X}_{ij}$  (formule (2.5)). L'équation de Liouville s'écrit :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i \cdot \nabla_{\mathbf{r}_i} f + \sum_{i=1}^N \mathbf{F}_i \cdot \nabla_{\mathbf{p}_i} f = 0. \quad (2.8)$$

<sup>3</sup> Le calcul de la force  $\mathbf{X}_i$  s'exerçant sur une particule en présence d'un potentiel scalaire et d'un potentiel vecteur décrivant un champ électromagnétique extérieur est effectué en appendice à la fin de ce chapitre.

La similitude entre les équations (2.7) et (2.8) n'est qu'apparente. En effet, à la différence de  $\mathbf{X}_i$ ,  $\mathbf{F}_i$  fait intervenir les paramètres des particules  $j$  en interaction avec la particule  $i$ .

Pour un système de  $N \gg 1$  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 fondé sur une hiérarchie d'équations couplées pour des fonctions de distribution réduites, c'est-à-dire concernant seulement un nombre limité de particules. Cette approche permet, moyennant certaines approximations, d'éliminer l'information non pertinente de manière plus simple que sur l'équation de Liouville (2.8) vérifiée par la fonction de distribution complète.

### 3. Fonctions de distribution réduites. Hiérarchie BBGKY

Pour simplifier, on suppose que les particules en interaction de paire évoluent, soit en l'absence de tout potentiel, soit en présence d'un potentiel scalaire  $\phi(\mathbf{r})$  correspondant par exemple à un champ gravitationnel. Le hamiltonien  $H_N$  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  $\mathbf{r}_i$  ( $\dot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{v}_i = \mathbf{p}_i/m$ ). De même,  $\dot{\mathbf{p}}_i$  est indépendant de  $\mathbf{p}_i$  ( $\dot{\mathbf{p}}_i = -\nabla\phi(\mathbf{r}_i) - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \nabla_{\mathbf{r}_i} u(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ ).

#### 3.1. Fonctions de distribution réduites

Les variables dynamiques intéressantes en pratique, par exemple l'énergie cinétique ou l'énergie potentielle du système, sont des sommes de fonctions dont chacune fait intervenir les coordonnées et les impulsions d'un très petit nombre de particules<sup>4</sup>. Il en est ainsi du hamiltonien  $H_N$ , dont la valeur moyenne s'écrit :

$$\langle H_N \rangle = \langle E_c(t) \rangle + \langle E_p^{\text{grav}}(t) \rangle + \langle E_p^{\text{int}}(t) \rangle, \quad (3.1)$$

avec :

$$\langle E_c(t) + E_p^{\text{grav}}(t) \rangle = \frac{1}{N!h^{3N}} \int \left[ \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \phi(\mathbf{r}_i) \right] f(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N, t) d\tau_N \quad (3.2)$$

et :

$$\langle E_p^{\text{int}}(t) \rangle = \frac{1}{N!h^{3N}} \int \left[ \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^N u(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right] f(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N, t) d\tau_N. \quad (3.3)$$

---

<sup>4</sup> L'énergie cinétique totale est la somme des énergies cinétiques individuelles  $\mathbf{p}_i^2/2m$  (variables dynamiques à une particule). De même, l'énergie potentielle dans un champ gravitationnel décrit par le potentiel  $\phi(\mathbf{r})$  est la somme des énergies potentielles individuelles  $\phi(\mathbf{r}_i)$ . L'énergie potentielle d'interaction est la somme des énergies potentielles d'interaction de paire (variables dynamiques à deux particules).

Dans les formules (3.2) et (3.3),  $\langle E_c(t) \rangle$ ,  $\langle E_p^{\text{grav}}(t) \rangle$  et  $\langle E_p^{\text{int}}(t) \rangle$  désignent respectivement les valeurs moyennes de l'énergie cinétique, de l'énergie potentielle de gravitation et de l'énergie potentielle d'interaction entre les particules. On a introduit la notation condensée :

$$d\tau_N = \prod_{i=1}^N d\Omega_i, \quad d\Omega_i = d\mathbf{r}_i d\mathbf{p}_i. \quad (3.4)$$

Pour calculer des moyennes du type (3.2) ou (3.3), il n'est pas nécessaire de connaître la fonction de distribution complète  $f(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N, t)$  (celle-ci contenant, outre l'information pertinente, des informations sur les corrélations entre trois, quatre ... particules). Il suffit de connaître les fonctions de distribution réduites à une et à deux particules, notées respectivement  $f^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t)$  et  $f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2, t)$ , et définies par :

$$\begin{cases} f^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t) = \frac{1}{(N-1)!h^{3N}} \int f(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N, t) d\Omega_2 \dots d\Omega_N \\ f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2, t) = \frac{1}{(N-2)!h^{3N}} \int f(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N, t) d\Omega_3 \dots d\Omega_N. \end{cases} \quad (3.5)$$

Les fonctions  $f^{(1)}$  et  $f^{(2)}$  vérifient les relations :

$$\int f^{(1)} d\Omega_1 = N, \quad \int f^{(2)} d\Omega_1 d\Omega_2 = N(N-1), \quad \int f^{(2)} d\Omega_2 = (N-1)f^{(1)}. \quad (3.6)$$

En termes de  $f^{(1)}$  et  $f^{(2)}$ ,  $\langle H_N \rangle$  s'écrit :

$$\begin{aligned} \langle H_N \rangle = \int \left[ \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} + \phi(\mathbf{r}_1) \right] f^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t) d\Omega_1 \\ + \frac{1}{2} \int u(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2, t) d\Omega_1 d\Omega_2. \end{aligned} \quad (3.7)$$

De même, plus généralement, on définit des fonctions de distribution réduites à nombre quelconque  $n$  de particules ( $1 \leq n < N$ ) :

$$\begin{aligned} f^{(n)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{p}_n, t) \\ = \frac{1}{(N-n)!h^{3N}} \int f(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N, t) d\Omega_{n+1} \dots d\Omega_N. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Ainsi,  $f^{(n)}$  est proportionnelle à la densité de probabilité de trouver  $n$  particules en  $\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{p}_n$  à l'instant  $t$ , quelles que soient les positions et les impulsions des  $(N-n)$  autres particules.

La fonction de distribution réduite  $f^{(1)}$  peut être interprétée comme la fonction de distribution dans un espace des phases à une particule (et donc à

six dimensions). En effet, le nombre moyen de particules dans un élément de volume  $d\mathbf{r}d\mathbf{p}$  autour du point  $(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  de cet espace des phases est donné par :

$$\left\langle \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_i) \right\rangle d\mathbf{r}d\mathbf{p} = f^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{r}d\mathbf{p}. \quad (3.9)$$

Les fonctions de distribution réduites les plus utiles en pratique sont  $f^{(1)}$  et  $f^{(2)}$ . Nous nous proposons d'établir leurs équations d'évolution en présence d'interactions de paire. Il convient pour commencer d'étudier le cas simple où les particules n'interagissent pas.

### 3.2. Évolution de $f^{(1)}$ : cas sans interactions

Le premier membre de l'équation de Liouville (2.7) comporte des sommes de termes à une particule. En intégrant cette équation sur  $d\Omega_2 \dots d\Omega_N$  dans tout l'espace des phases, on obtient une équation d'évolution fermée pour  $f^{(1)}$ . Le calcul repose sur le fait que la fonction de distribution  $f(q, p, t)$  s'annule pour  $q_i = \pm\infty$  ou  $p_i = \pm\infty$ . Tous les termes dans lesquels la présence d'une dérivée permet de réduire d'une unité le nombre d'intégrations successives conduisent donc à un résultat nul<sup>5</sup>. On montre ainsi qu'en l'absence d'interactions entre les particules,  $f^{(1)}$  obéit à une équation d'évolution fermée :

$$\boxed{\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t} + \mathbf{v}_1 \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} f^{(1)} + \mathbf{X}_1 \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} f^{(1)} = 0.} \quad (3.10)$$

Le terme  $\mathbf{v}_1 \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} f^{(1)}$  est appelé *terme de dérive*, et le terme  $\mathbf{X}_1 \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} f^{(1)}$  *terme d'entraînement*. L'équation (3.10) est une simple équation de conservation. Elle est identique à l'équation de Liouville pour la fonction de distribution d'un système qui se réduirait à une particule unique et dont l'espace des phases aurait six dimensions<sup>6</sup>.

### 3.3. Évolution de $f^{(1)}$ en présence d'interactions de paire. Hiérarchie BBGKY

On part maintenant de l'équation de Liouville (2.8). Les interactions de paire fournissent à  $\partial f^{(1)}/\partial t$  la contribution suivante :

$$\frac{1}{(N-1)!h^{3N}} \int \sum_{j=2}^N \mathbf{X}_{1j} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} f d\Omega_2 \dots d\Omega_N. \quad (3.11)$$

<sup>5</sup> Le calcul est assez facile à effectuer 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 être étendu au cas où un potentiel vecteur est présent. Il est nécessaire pour cela de prendre en compte les équations de Hamilton appropriées (celles-ci sont écrites en appendice à la fin de ce chapitre).

<sup>6</sup> L'équation (3.10) pour la fonction de distribution à une particule a été introduite en dynamique stellaire par J.H. Jeans en 1915 sous le nom d'*équation de Boltzmann sans collisions* ou d'*équation de Liouville*.

La contribution (3.11) 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 arguments  $\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i$ . Compte tenu de la définition de  $f^{(2)}$  (équation (3.5)), la contribution de l'un quelconque de ces  $(N - 1)$  termes, après intégration sur  $d\Omega_3 \dots d\Omega_N$ , est :

$$\frac{1}{N-1} \int \mathbf{X}_{12} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} f^{(2)} d\Omega_2. \quad (3.12)$$

La fonction de distribution à une particule obéit donc, en présence d'interactions de paire, à une équation d'évolution faisant intervenir la fonction de distribution à deux particules :

$$\boxed{\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t} + \mathbf{v}_1 \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} f^{(1)} + \mathbf{X}_1 \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} f^{(1)} + \int \mathbf{X}_{12} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} f^{(2)} d\Omega_2 = 0.} \quad (3.13)$$

Le terme de dérive et le terme d'entraînement sont les mêmes que dans l'équation (3.10) correspondant au cas sans interactions. L'existence d'interactions de paire conduit à la présence d'un terme supplémentaire, dont l'expression fait intervenir la fonction de distribution à deux particules.

On peut, de manière analogue, établir l'équation d'évolution de  $f^{(2)}$ . En présence d'interactions de paire, cette équation fait intervenir  $f^{(3)}$  :

$$\begin{aligned} \frac{\partial f^{(2)}}{\partial t} + \mathbf{v}_1 \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} f^{(2)} + \mathbf{v}_2 \cdot \nabla_{\mathbf{r}_2} f^{(2)} + (\mathbf{X}_1 + \mathbf{X}_{12}) \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} f^{(2)} + (\mathbf{X}_2 + \mathbf{X}_{21}) \cdot \nabla_{\mathbf{p}_2} f^{(2)} \\ + \int (\mathbf{X}_{13} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} f^{(3)} + \mathbf{X}_{23} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_2} f^{(3)}) d\Omega_3 = 0. \end{aligned} \quad (3.14)$$

De même, l'équation d'évolution de  $f^{(n)}$  fait intervenir  $f^{(n+1)}$ . On obtient ainsi, de proche en proche, une chaîne d'équations couplées, 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 en effet connaître  $f^{(n+1)}$  pour pouvoir déterminer l'évolution de  $f^{(n)}$  (pour  $n < N$ ).

L'ensemble de ces équations, l'indice  $n$  variant de 1 à  $N$ , constitue la *hiérarchie BBGKY*, d'après les noms des différents physiciens 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 de distribution à un nombre réduit mais croissant de particules, est exact<sup>7</sup>. Considéré dans son

<sup>7</sup> Il est valable même en présence de potentiels scalaire et vecteur correspondant à des champs extérieurs appliqués.

ensemble, il est équivalent à l'équation de Liouville pour la fonction de distribution complète. Tant qu'aucune approximation n'est effectuée, la hiérarchie BBGKY est valable quelle que soit la densité des particules (à la condition toutefois que l'on reste dans le cadre des interactions de paire). Son intérêt majeur 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 l'*approximation de champ moyen*, dans laquelle les corrélations entre les particules sont négligées. Cette approximation permet d'obtenir une équation d'évolution de la fonction de distribution à une particule applicable aux plasmas (gaz ionisés) : il s'agit de l'*équation de Vlasov*.

## 4. Équation de Vlasov

### 4.1. Approximation de champ moyen

Revenons à la hiérarchie BBGKY, et supposons que l'on puisse négliger les corrélations dans l'espace des phases et écrire de façon approchée :

$$f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2, t) \simeq f^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t) f^{(1)}(\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2, t). \quad (4.1)$$

L'équation (3.13) devient alors une équation fermée pour  $f^{(1)}$  :

$$\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t} + \mathbf{v}_1 \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} f^{(1)} + \left[ \mathbf{X}_1 + \int \mathbf{X}_{12} f^{(1)}(\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2, t) d\Omega_2 \right] \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} f^{(1)} = 0. \quad (4.2)$$

L'existence d'interactions de paire conduit à un terme d'entraînement supplémentaire : 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 à la force extérieure  $\mathbf{X}_1$ .

L'approximation faite en ne prenant pas en compte les corrélations dans l'espace des phases appartient à la classe générale des approximations de champ moyen. Le champ moyen, qui est ici la force  $\int \mathbf{X}_{12} f^{(1)}(\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2, t) d\Omega_2$ , dépend lui-même de la fonction de distribution que l'on cherche à déterminer. L'équation (4.2), généralisée à un mélange de deux types de particules (électrons et ions), a été proposée par A.A. Vlasov en 1938 pour l'étude de l'évolution d'un plasma<sup>8</sup> hors d'équilibre. Un plasma est un milieu dans lequel les

---

<sup>8</sup> Un corps dont on élève la température passe successivement par les phases liquide, puis gazeuse. Lorsque la température augmente encore, l'énergie cinétique de translation de chaque molécule devient supérieure à l'énergie d'ionisation des atomes qui la constituent. Les chocs des molécules entre elles portent alors les électrons dans des états libres et laissent des ions chargés positivement, le gaz restant globalement neutre. C'est cet état de la matière que l'on appelle plasma. Un plasma est donc constitué de particules chargées positivement et négativement dans des états non liés. Ces particules interagissent via des interactions de Coulomb. Dans un plasma, il est nécessaire d'introduire deux fonctions de distribution à une particule, l'une pour les électrons, l'autre pour les ions. On peut écrire pour ces deux fonctions de distribution des équations de Vlasov généralisant l'équation (4.2). Certains phénomènes se produisant dans les plasmas hors d'équilibre sont bien décrits par ces équations. On peut citer notamment l'*amortissement de Landau* des ondes de plasma (voir le complément 6.A).

interactions coulombiennes entre les particules chargées jouent un rôle essentiel. À cause de la longue portée de ces interactions, le potentiel moyen agissant sur une particule donnée est effectivement produit par un très grand nombre d'autres particules. L'effet principal des interactions coulombiennes est donc l'effet collectif de champ moyen.

#### 4.2. Invariance par renversement du temps

Au niveau microscopique, le hamiltonien  $H_N$  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 temps<sup>9</sup> :  $t \rightarrow -t$ . Il en est de même de l'équation de Liouville pour  $f$ , ainsi que des équations de la hiérarchie BBGKY, tant qu'aucune approximation susceptible de briser cette invariance n'y est effectuée.

L'approximation de décorrélation (4.1) préserve l'invariance par renversement du temps. En conséquence, l'équation de Vlasov, tout comme l'équation de Liouville, est invariante par renversement du temps : si l'on change  $t$  en  $-t$  dans l'équation (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 à partir d'un état initial hors d'équilibre, mais ne peut pas décrire le processus irréversible qui amène finalement ce plasma à l'équilibre après que les contraintes extérieures ont été relâchées.

### 5. Invariance de jauge

Considérons un système de particules chargées en présence d'un potentiel scalaire et d'un potentiel vecteur décrivant un champ électromagnétique extérieur. L'équation de Liouville et la hiérarchie BBGKY ont été obtenues dans le cadre du formalisme hamiltonien, dans lequel les variables dynamiques s'expriment en termes des coordonnées et des impulsions généralisées, et où il est fait appel aux potentiels et non aux champs. Ces équations d'évolution 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, les variables dynamiques s'exprimant en termes des coordonnées et des vitesses, et l'utilisation des champs électrique et magnétique remplaçant celle des potentiels. Nous illustrerons ce point sur l'exemple simple de l'équation de Liouville pour la fonction de distribution à une particule<sup>10</sup> (cas sans interactions), qui s'écrit,

<sup>9</sup> En présence d'un potentiel vecteur, il convient de changer également le signe de celui-ci.

<sup>10</sup> Pour simplifier, cette fonction de distribution est désignée ici simplement par  $f$  (et non par  $f^{(1)}$ ).

dans le formalisme hamiltonien,

$$\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) + \mathbf{X} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = 0, \quad (5.1)$$

où  $\mathbf{X}$  désigne la force due aux potentiels scalaire et vecteur<sup>11</sup>. Pour respecter l'invariance de jauge, il convient, au lieu de l'équation (5.1), d'écrire l'équation d'évolution de la fonction de distribution à une particule  $F(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ , d'arguments  $\mathbf{r}$  et  $\mathbf{v}$  indépendants de la jauge. Cette fonction de distribution est définie par l'identité :

$$F(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{r}d\mathbf{v} = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{r}d\mathbf{p}. \quad (5.2)$$

De la relation  $\mathbf{p} = m\mathbf{v} + q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)/c$ , on déduit l'égalité :

$$F(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = m^3 f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t). \quad (5.3)$$

On peut montrer<sup>12</sup>, à partir de l'équation (5.1) pour  $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ , que l'équation d'évolution de  $F(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$  s'écrit :

$$\frac{\partial F(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} F(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) + \frac{1}{m} q [\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{H}(\mathbf{r}, t)] \cdot \nabla_{\mathbf{v}} F(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = 0. \quad (5.4)$$

Dans l'équation invariante de jauge (5.4), la force d'entraînement est la force de Lorentz  $q[\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{v} \times \mathbf{H}(\mathbf{r}, t)/c]$ .

Ce type d'analyse peut être étendu à l'évolution en présence d'interactions de paire<sup>13</sup>.

<sup>11</sup> L'expression de  $\mathbf{X}$  en termes des potentiels scalaire et vecteur est donnée en appendice à la fin de ce chapitre.

<sup>12</sup> Les détails du calcul sont donnés en appendice à la fin de ce chapitre.

<sup>13</sup> L'équation d'évolution invariante de jauge, étendue au cas où il existe des interactions de paire, joue un rôle important dans le transport électronique en présence d'un champ magnétique (voir les chapitres 6 et 8).

## Appendices du chapitre 4

### A1. Potentiels d'interaction de paire

La forme du potentiel d'interaction entre deux particules ponctuelles dépend notamment de la nature, chargée ou neutre, des particules.

#### A1.1. Interaction entre deux particules chargées

- *Potentiel coulombien*

L'interaction électrostatique entre deux particules de charge  $q$  séparées par une distance  $r$  est décrite par le potentiel coulombien<sup>14</sup>  $u_C(r)$  :

$$u_C(r) = \frac{q^2}{r}. \quad (\text{A1.1})$$

Comme toute fonction décroissant en loi de puissance, le potentiel coulombien ne possède pas de paramètre permettant de caractériser sa portée, que l'on considère pour cette raison comme infinie.

- *Potentiel coulombien écranté*

Dans un gaz de particules chargées à l'équilibre, l'interaction coulombienne entre deux particules est en réalité écrantée par la présence des autres. L'interaction effective qui en résulte est décrite par le potentiel coulombien écranté<sup>15</sup>  $u_{C,\text{écr}}(r)$  :

$$u_{C,\text{écr}}(r) = \frac{q^2 e^{-k_0 r}}{r}. \quad (\text{A1.2})$$

La portée du potentiel  $u_{C,\text{écr}}(r)$  est caractérisée par la longueur d'écran  $k_0^{-1}$ , dont l'expression dépend du caractère, dégénéré ou non, du gaz. Dans un gaz classique constitué de particules de densité  $n$  en équilibre à la température  $T$ , la longueur d'écran est la *longueur de Debye* :  $k_0^{-1} = (kT/4\pi n q^2)^{1/2}$ . Dans un gaz quantique à  $T = 0$ , par exemple un gaz d'électrons de charge  $q = e$ , la longueur d'écran est la *longueur de Thomas-Fermi* :  $k_0^{-1} = (kT_F/4\pi n e^2)^{1/2}$ , où  $T_F$  désigne la température de Fermi<sup>16</sup>.

<sup>14</sup> On utilise des unités de Gauss.

<sup>15</sup> Ce potentiel apparaît aussi en physique nucléaire, où il est connu sous le nom de *potentiel de Yukawa*.

<sup>16</sup> L'expression de la longueur de Thomas-Fermi est formellement similaire à celle de la longueur de Debye, la température  $T$  y étant remplacée par la température de Fermi  $T_F$ .

### A1.2. Interaction entre deux particules neutres

Les deux particules représentent schématiquement deux atomes neutres. L'interaction entre deux atomes neutres est répulsive aux courtes distances (à cause du principe de Pauli, les nuages électroniques ne se superposent pas), et attractive aux grandes distances (il s'agit de l'interaction de van der Waals entre les moments dipolaires induits). Cette interaction est généralement décrite, soit par le *potentiel de Lennard-Jones* qui modélise convenablement ses caractéristiques sur l'ensemble des valeurs de  $r$ , soit, de manière plus schématique, par le *potentiel de sphères dures*.

- *Potentiel de Lennard-Jones*

Le potentiel de Lennard-Jones  $u_{LJ}(r)$  est :

$$u_{LJ}(r) = u_0 \left[ \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right]. \quad (\text{A1.3})$$

Il dépend de deux paramètres, l'amplitude maximale  $u_0$  de l'interaction attractive et la position  $r_0$  du minimum (qui définit la portée de l'interaction).

- *Potentiel de sphères dures*

On utilise parfois, au lieu du potentiel de Lennard-Jones, un modèle simplifié, le potentiel de sphères dures (*hard spheres potential*)  $u_{HS}(r)$  :

$$u_{HS}(r) = \begin{cases} \infty, & r < r_0 \\ 0, & r > r_0. \end{cases} \quad (\text{A1.4})$$

Le modèle de sphères dures représente des atomes sphériques de rayon  $r_0$  se mouvant librement dans l'espace, à l'exception des collisions avec d'autres atomes à la distance  $2r_0$ . Le potentiel de sphères dures ne possède pas de paramètre permettant de caractériser son amplitude, cette dernière étant par construction, soit nulle (pour  $r > r_0$ ), soit infinie (pour  $r < r_0$ ).

## A2. Équations de Hamilton d'une particule chargée

Le hamiltonien d'une particule de masse  $m$  et de charge  $q$  en présence d'un potentiel scalaire  $\phi(\mathbf{r}, t)$  et d'un potentiel vecteur  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$  est :

$$H_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{[\mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)/c]^2}{2m} + q\phi(\mathbf{r}, t). \quad (\text{A2.1})$$

Les champs électrique et magnétique auxquels est soumise la particule se déduisent des potentiels scalaire et vecteur :

$$\begin{cases} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\nabla\phi(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \\ \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}, t). \end{cases} \quad (\text{A2.2})$$

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 les formules

$$\begin{cases} \phi'(\mathbf{r}, t) = \phi(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{c} \frac{\partial \chi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \\ \mathbf{A}'(\mathbf{r}, t) = \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) + \nabla \chi(\mathbf{r}, t), \end{cases} \quad (\text{A2.3})$$

où  $\chi(\mathbf{r}, t)$  est une fonction quelconque de  $\mathbf{r}$  et de  $t$ , décrivent le même champ électromagnétique que  $\phi(\mathbf{r}, t)$  et  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ .

L'équation d'évolution de  $\mathbf{r}$  est l'équation de Hamilton  $d\mathbf{r}/dt = \nabla_{\mathbf{p}} H_1$ , qui, compte tenu de la formule (A2.1), s'écrit :

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \frac{\mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)/c}{m}. \quad (\text{A2.4})$$

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 de masse  $m$  et de charge  $q$  est donc :

$$\mathbf{p} = m\mathbf{v} + \frac{q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)}{c}. \quad (\text{A2.5})$$

La quantité de mouvement  $m\mathbf{v}$  est une grandeur physique véritable, indépendante de la jauge. L'équation (A2.5) montre qu'en revanche l'impulsion  $\mathbf{p}$  dépend de la jauge choisie.

En présence de champs électrique et magnétique, on a :

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = q[\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{H}(\mathbf{r}, t)]. \quad (\text{A2.6})$$

L'expression de la force de Lorentz, au second membre de l'équation (A2.6), fait intervenir les champs  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$  et  $\mathbf{H}(\mathbf{r}, t)$ . La force de Lorentz est donc invariante de jauge. L'équation d'évolution de  $\mathbf{p}$  est l'équation de Hamilton  $d\mathbf{p}/dt = -\nabla_{\mathbf{r}} H_1$ . On en déduit, en utilisant la formule (A2.1), l'équation d'évolution de la composante  $p_x$  de l'impulsion<sup>17</sup> :

$$\frac{dp_x}{dt} = -q \frac{\partial \phi(\mathbf{r}, t)}{\partial x} + \frac{q}{c} \mathbf{v} \cdot \frac{\partial \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)}{\partial x}. \quad (\text{A2.7})$$

<sup>17</sup> La formule (A2.7) peut se démontrer également de la manière suivante. On déduit de l'équation (A2.5) l'égalité :

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = m \frac{d\mathbf{v}}{dt} + \frac{q}{c} \frac{d\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)}{dt},$$

qui s'écrit aussi :

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = m \frac{d\mathbf{v}}{dt} + \frac{q}{c} \frac{\partial \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \frac{q}{c} (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{A}(\mathbf{r}, t).$$

En utilisant l'expression (A2.6) de  $m d\mathbf{v}/dt$ , on obtient :

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = q \left[ \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) \right] + \frac{q}{c} \frac{\partial \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \frac{q}{c} (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{A}(\mathbf{r}, t),$$

soit :

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = -q \nabla \phi(\mathbf{r}, t) + \frac{q}{c} \mathbf{v} \times [\nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)] + \frac{q}{c} (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{A}(\mathbf{r}, t).$$

On retrouve bien ainsi, pour  $dp_x/dt$ , l'expression (A2.7).

On écrit finalement :

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = \mathbf{X}, \quad (\text{A2.8})$$

où :

$$\mathbf{X} = -q\nabla\phi(\mathbf{r}, t) + \frac{q}{c}\mathbf{v} \times [\nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)] + \frac{q}{c}(\mathbf{v} \cdot \nabla)\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \quad (\text{A2.9})$$

représente la force due aux potentiels scalaire et vecteur.

### A3. Invariance de jauge de l'équation de Liouville

Pour déduire de l'équation de Liouville (5.1) pour  $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ , l'équation de Liouville invariante de jauge (5.4) vérifiée par  $F(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ , on multiplie tout d'abord l'équation (5.1) par  $m^3$  :

$$m^3 \frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)}{\partial t} + m^3 \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) + m^3 \dot{\mathbf{p}} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = 0. \quad (\text{A3.1})$$

On calcule successivement les trois termes du premier membre de l'équation (A3.1).

- Terme  $m^3 \partial f / \partial t$

De l'égalité :

$$m^3 f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = F \left[ \mathbf{r}, \frac{\mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)/c}{m}, t \right], \quad (\text{A3.2})$$

on déduit :

$$m^3 \frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial F}{\partial t} - \frac{1}{m} \frac{q}{c} \frac{\partial \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} F. \quad (\text{A3.3})$$

- Terme  $m^3 \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f$

On a la relation :

$$m^3 \frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial F}{\partial x} - \frac{1}{m} \frac{q}{c} \left( \frac{\partial F}{\partial v_x} \frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial F}{\partial v_y} \frac{\partial A_y}{\partial x} + \frac{\partial F}{\partial v_z} \frac{\partial A_z}{\partial x} \right), \quad (\text{A3.4})$$

ainsi que des relations analogues pour  $\partial f / \partial y$  et  $\partial f / \partial z$ . La quantité  $m^3 \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f$  s'exprime donc, en termes de  $F$ , comme :

$$\begin{aligned} \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} F - \frac{1}{m} \frac{q}{c} \left\{ v_x \left( \frac{\partial F}{\partial v_x} \frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial F}{\partial v_y} \frac{\partial A_y}{\partial x} + \frac{\partial F}{\partial v_z} \frac{\partial A_z}{\partial x} \right) \right. \\ \left. + v_y \left( \frac{\partial F}{\partial v_x} \frac{\partial A_x}{\partial y} + \frac{\partial F}{\partial v_y} \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial F}{\partial v_z} \frac{\partial A_z}{\partial y} \right) \right. \\ \left. + v_z \left( \frac{\partial F}{\partial v_x} \frac{\partial A_x}{\partial z} + \frac{\partial F}{\partial v_y} \frac{\partial A_y}{\partial z} + \frac{\partial F}{\partial v_z} \frac{\partial A_z}{\partial z} \right) \right\}. \end{aligned} \quad (\text{A3.5})$$

- Terme  $m^3 \dot{\mathbf{p}} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$

On a :

$$m^3 \nabla_{\mathbf{p}} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \frac{1}{m} \nabla_{\mathbf{v}} F(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t). \quad (\text{A3.6})$$

Comme la quantité  $\dot{\mathbf{p}}$ , donnée par la formule :

$$\dot{\mathbf{p}} = q \left[ \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) \right] + \frac{q}{c} \frac{\partial \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \frac{q}{c} (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{A}(\mathbf{r}, t), \quad (\text{A3.7})$$

est une somme de trois termes, la quantité  $m^3 \dot{\mathbf{p}} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$  s'écrit également sous la forme d'une somme de trois termes.

Le premier fait intervenir la force de Lorentz :

$$\frac{1}{m} q \left[ \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) \right] \cdot \nabla_{\mathbf{v}} F. \quad (\text{A3.8})$$

Le second, donné par :

$$\frac{1}{m} \frac{q}{c} \frac{\partial \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} F, \quad (\text{A3.9})$$

compense le terme opposé apparaissant dans la contribution (A3.3). Le troisième, donné par :

$$\frac{1}{m} \frac{q}{c} [(\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)] \cdot \nabla_{\mathbf{v}} F, \quad (\text{A3.10})$$

s'écrit aussi :

$$\begin{aligned} \frac{1}{m} \frac{q}{c} \left\{ \left( v_x \frac{\partial A_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial A_x}{\partial y} + v_z \frac{\partial A_x}{\partial z} \right) \frac{\partial F}{\partial v_x} \right. \\ + \left( v_x \frac{\partial A_y}{\partial x} + v_y \frac{\partial A_y}{\partial y} + v_z \frac{\partial A_y}{\partial z} \right) \frac{\partial F}{\partial v_y} \\ \left. + \left( v_x \frac{\partial A_z}{\partial x} + v_y \frac{\partial A_z}{\partial y} + v_z \frac{\partial A_z}{\partial z} \right) \frac{\partial F}{\partial v_z} \right\}. \end{aligned} \quad (\text{A3.11})$$

Il compense le terme entre accolades de l'expression (A3.5).

En regroupant toutes les contributions et en tenant compte des compensations évoquées, on obtient l'équation de Liouville invariante de jauge pour la fonction de distribution  $F(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$  (formule (5.4)), dans laquelle la force d'entraînement est la force de Lorentz.

## Bibliographie

- R. BALESCU, *Statistical dynamics. Matter out of equilibrium*, Imperial College Press, London, 1997.
- R. BALIAN, *From microphysics to macrophysics*, Vol. 1, Springer-Verlag, Berlin, 1991 ; Vol. 2, Springer-Verlag, Berlin, 1992.
- C. COHEN-TANNOUJI, B. DIU et F. LALOË, *Mécanique quantique*, Tome 1, Hermann, Paris, 1973.
- B. DIU, C. GUTHMANN, D. LEDERER et B. ROULET, *Physique statistique*, Hermann, Paris, 1989.
- D.L. GOODSTEIN, *States of matter*, Dover Publications, New-York, 1985.
- K. HUANG, *Statistical mechanics*, Wiley, New York, second edition, 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*, Springer-Verlag, Berlin, second edition, 1991.
- 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.
- L.E. REICHL, *A modern course in statistical physics*, Wiley, New York, second edition, 1998.
- M. TODA, R. KUBO and N. SAITÔ, *Statistical physics I : equilibrium statistical mechanics*, Springer-Verlag, Berlin, second edition, 1992.
- J. YVON, *Les corrélations et l'entropie*, Dunod, Paris, 1966.
- D. ZUBAREV, V. MOROZOV and G. RÖPKE, *Statistical mechanics of nonequilibrium processes*, Vol. 1 : *Basic concepts, kinetic theory*, Akademie Verlag, Berlin, 1996.

## Références

- R. BALIAN, De la mécanique statistique hors d'équilibre aux équations de transport, *Ann. Phys. Fr.* **21**, 437 (1996).



# Chapitre 5

## Équation de Boltzmann

L'évolution statistique d'un système classique de  $N$  particules avec des interactions de paire peut en principe être étudiée au moyen de la hiérarchie BBGKY pour les fonctions de distribution réduites. Si l'on n'effectue aucune approximation, l'équation d'évolution de la fonction de distribution à une particule fait intervenir la fonction de distribution à deux particules, et ainsi de suite. L'étude de l'évolution de la fonction de distribution à une particule est donc délicate. Dans certains cas, il est toutefois possible, moyennant des approximations convenables, d'obtenir une équation d'évolution fermée pour la fonction de distribution à une particule. Si l'effet des collisions conduisant à l'irréversibilité de l'évolution est pris en compte par ces approximations, l'équation d'évolution obtenue appartient à la classe des équations cinétiques. Il existe divers types d'équations cinétiques, chacune d'entre elles étant relative à un système physique particulier placé dans des conditions données.

Historiquement, les premiers systèmes à avoir été étudiés au moyen d'une équation cinétique sont les gaz classiques dilués de molécules effectuant des collisions binaires. L'approche cinétique repose dans ce cas sur l'« hypothèse du chaos moléculaire », selon laquelle, dans la description d'une collision, les corrélations éventuelles entre les vitesses des deux molécules avant le choc peuvent être négligées. L'évolution de la fonction de distribution à une particule est alors régie par l'équation de Boltzmann (L. Boltzmann, 1872). À cette équation est associé un théorème traduisant l'irréversibilité de l'évolution, le théorème  $H$ . Cette approche de l'évolution irréversible d'un gaz classique dilué s'est révélée extrêmement fructueuse. Elle a permis notamment le calcul de la conductivité thermique et du coefficient de viscosité d'un gaz à l'aide de quantités microscopiques telles que le temps de collision.

De façon générale, la validité des approches cinétiques repose sur l'existence au sein du système de deux échelles de temps bien séparées. Dans le cas des gaz classiques dilués auxquels s'applique l'équation de Boltzmann, l'échelle de temps courte est la durée d'une collision, tandis que l'échelle de temps longue est l'intervalle de temps moyen séparant deux collisions successives d'une même molécule.

## 1. Description statistique des gaz classiques dilués

### 1.1. Gaz classique dilué

Dans la théorie cinétique classique, on s'intéresse à un gaz dilué de  $N$  molécules identiques de masse  $m$  confinées à l'intérieur d'une boîte de volume  $V$ . Le gaz est considéré comme parfait, ce qui signifie que l'énergie potentielle d'interaction entre les molécules est négligeable par rapport à leur énergie cinétique. À température fixée, cette approximation est d'autant meilleure que le gaz est plus dilué. La dilution se traduit par l'inégalité :

$$r_0 \ll d, \quad (1.1)$$

où  $r_0$  désigne la portée des forces intermoléculaires et  $d \sim n^{-1/3}$  la distance moyenne entre les molécules ( $n = N/V$  est la densité du gaz). Ainsi, les molécules d'un gaz dilué sont la plupart du temps libres et indépendantes. Cependant les collisions, qui redistribuent l'énergie entre les molécules, jouent un rôle essentiel dans l'évolution du gaz vers l'équilibre. Nous étudierons cet effet, en ne prenant en compte que les collisions binaires<sup>1</sup>.

Par ailleurs, la température est supposée suffisamment élevée et la densité du gaz suffisamment faible pour que les molécules puissent être représentées par des paquets d'onde localisés, dont les dimensions, mesurées par la longueur d'onde thermique  $\lambda = h(2\pi mkT)^{-1/2}$ , sont petites par rapport à la distance intermoléculaire moyenne :

$$\lambda \ll d. \quad (1.2)$$

Chaque molécule du gaz peut alors être considérée comme une particule classique possédant une position et une impulsion bien définies. Les molécules sont traitées comme des particules indiscernables.

### 1.2. Rôle de la fonction de distribution à une particule

Le gaz modélisé par un système de  $N$  particules ponctuelles classiques indiscernables est décrit par un hamiltonien dépendant des coordonnées et des impulsions de toutes les particules. L'espace des phases ayant  $6N$  dimensions, la fonction de distribution du système dépend, outre le 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. En effet, une molécule donnée n'interagit jamais avec plus d'une autre à la fois et se meut librement entre deux collisions successives. La durée  $\tau_0$  de chaque collision est beaucoup plus courte que le *temps de collision*  $\tau$ , défini comme l'intervalle de temps moyen séparant deux collisions successives d'une même molécule : dans un gaz dilué, une molécule,

---

<sup>1</sup> Les collisions faisant intervenir plus de deux molécules seront négligées, ce qui est légitime dans un gaz dilué.

pour l'essentiel du temps, n'interagit pas avec d'autres. Les propriétés macroscopiques d'un gaz dilué peuvent donc être obtenues à partir de la fonction de distribution à une particule, qui dépend, outre le temps, de six variables coordonnées et impulsions.

## 2. Échelles de temps et de longueur

### 2.1. Échelles de temps

Établir une équation d'évolution pour la fonction de distribution à une particule  $f$  dans un gaz dilué consiste à obtenir une expression de  $df/dt$  appropriée à la physique du problème. Dans la quantité écrite sous la forme mathématique de la dérivée  $df/dt$ , le symbole  $dt$  ne représente pas un intervalle de temps infinitésimal mais un intervalle de temps fini  $\Delta t$  pendant lequel se produit une variation  $\Delta f$  (représentée par  $df$ ) de la fonction de distribution. Cette variation est due notamment aux collisions se produisant pendant l'intervalle de temps  $\Delta t$ . Celui-ci doit être comparé aux diverses échelles de temps caractéristiques de l'évolution du gaz.

La plus petite de celles-ci est la durée  $\tau_0$  d'une collision, durée beaucoup plus petite que le temps de collision  $\tau$  :  $\tau_0 \ll \tau$ . Le temps de collision est lui-même en principe très petit devant le temps de relaxation  $\tau_r$  vers un équilibre local, puisqu'un tel équilibre est le résultat de nombreuses collisions<sup>2</sup> :  $\tau \ll \tau_r$ . Il existe enfin une dernière échelle de temps notée  $\tau_{\text{eq}}$ , beaucoup plus longue que  $\tau_r$ , caractérisant l'évolution macroscopique du gaz vers l'équilibre thermodynamique global :  $\tau_r \ll \tau_{\text{eq}}$ .

L'équation de Boltzmann est une équation fermée pour la fonction de distribution à une particule dans un gaz classique dilué. Elle décrit l'évolution de  $f$  sur un intervalle de temps  $\Delta t$  intermédiaire entre  $\tau_0$  et  $\tau_r$ . Cela signifie que, pour un tel intervalle de temps, 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, caractérisée par les inégalités :

$$\tau_0 \ll \Delta t \ll \tau_r, \quad (2.1)$$

est appelée l'étape *cinétique*<sup>3</sup>.

### 2.2. Échelles de longueur

Il existe corrélativement au sein du gaz diverses échelles de longueur caractéristiques, notamment la portée  $r_0$  des forces intermoléculaires et le libre parcours moyen  $\ell$ . Le libre parcours moyen est défini comme l'échelle de longueur

<sup>2</sup> Toutefois, il est usuel de prendre pour le temps de relaxation l'estimation  $\tau_r \sim \tau$  (voir le chapitre 6).

<sup>3</sup> L'étape cinétique est suivie d'une étape *hydrodynamique*, correspondant à l'évolution de  $f$  sur un intervalle de temps  $\Delta t$  beaucoup plus long ( $\tau_r \ll \Delta t \ll \tau_{\text{eq}}$ ). Dans le cas d'un gaz dilué hors d'équilibre mais en équilibre local, les *équations hydrodynamiques* peuvent être déduites de l'équation de Boltzmann (voir le chapitre 7).

associée au temps de collision  $\tau$  : c'est donc la distance moyenne parcourue par une molécule entre deux collisions successives. On peut prendre comme estimation de  $\ell$  :

$$\ell \sim \frac{1}{nr_0^2} \sim \frac{d^3}{r_0^2}. \quad (2.2)$$

Le gaz étant dilué, on a  $r_0 \ll d$ , et, par suite,  $d \ll \ell$ . On a donc également  $r_0 \ll \ell$ . On doit enfin prendre en compte une dernière échelle de longueur, macroscopique et notée  $L$ , caractérisant les dimensions linéaires de la boîte contenant le gaz.

L'équation de Boltzmann met en jeu des distances<sup>4</sup>  $\Delta l$  intermédiaires entre  $r_0$  et  $\ell$  :

$$r_0 \ll \Delta l \ll \ell. \quad (2.3)$$

### 3. Notations et définitions

#### 3.1. Notations

Pour pouvoir traiter de systèmes de particules chargées en présence de champs extérieurs électrique et magnétique, il convient d'utiliser la fonction de distribution  $F(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$  dont les arguments  $\mathbf{r}$  et  $\mathbf{v}$  sont indépendants de la jauge.

Toutefois, en pratique, on utilise plutôt, au lieu de  $F(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ , une fonction de distribution ayant pour arguments la position  $\mathbf{r}$  et la quantité de mouvement  $m\mathbf{v}$ , généralement notée  $\mathbf{p}$ . Cette fonction de distribution, désignée par  $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ , est reliée à  $F(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$  par l'égalité :

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \frac{1}{m^3} F(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t), \quad (3.1)$$

avec<sup>5</sup>  $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$ . La quantité :

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{r}d\mathbf{p} \quad (3.2)$$

représente le nombre moyen de molécules<sup>6</sup> qui, à l'instant  $t$ , ont leur position dans un élément de volume  $d\mathbf{r}$  centré en  $\mathbf{r}$  et leur quantité de mouvement dans un élément de volume  $d\mathbf{p}$  centré en  $\mathbf{p}$ .

À l'échelle  $\Delta t$ , les collisions sont considérées comme instantanées. Quant aux dimensions linéaires  $\Delta l$  de l'élément de volume spatial  $d\mathbf{r}$ , elles sont considérées comme grandes devant  $r_0$ . Les collisions se produisant dans cet élément

<sup>4</sup> Pour des distances  $\Delta l$  supérieures ( $\ell \ll \Delta l \ll L$ ), la description se fait au moyen des équations hydrodynamiques (voir le chapitre 7).

<sup>5</sup> La notation  $\mathbf{p}$  désigne donc dorénavant, non pas l'impulsion, mais la quantité de mouvement.

<sup>6</sup> Cette définition implique qu'il doit y avoir suffisamment de molécules dans l'élément de volume  $d\mathbf{r}$ , donc que l'inégalité  $d \ll \Delta l$  (plus restrictive que l'inégalité  $r_0 \ll \Delta l$ ), soit vérifiée.

de volume modifient la quantité de mouvement des molécules concernées, mais laissent celles-ci à l'intérieur de l'élément de volume considéré. À l'échelle  $\Delta l$ , les collisions sont donc traitées comme locales.

### 3.2. Densité locale. Vitesse moyenne locale

La fonction de distribution à une particule donne accès à la densité locale et à la vitesse moyenne locale des molécules du gaz.

- *Densité locale*

L'intégrale de  $f$  sur la quantité de mouvement est la *densité locale*  $n(\mathbf{r}, t)$  :

$$n(\mathbf{r}, t) = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{p}. \quad (3.3)$$

L'espace à 6 dimensions engendré par le vecteur  $(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  est appelé traditionnellement l'*espace- $\mu$* <sup>7</sup>. 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- $\mu$ . On a :

$$N = \int n(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{p}. \quad (3.4)$$

- *Vitesse moyenne locale*

On définit aussi la *vitesse moyenne locale*  $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$  :

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = \langle \mathbf{v} \rangle = \frac{\int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \mathbf{v} d\mathbf{p}}{\int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{p}} = \frac{1}{n(\mathbf{r}, t)} \int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \mathbf{v} d\mathbf{p}. \quad (3.5)$$

## 4. Évolution de la fonction de distribution

On peut établir l'équation d'évolution de  $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$  en utilisant des arguments de bilan<sup>8</sup>. Le gaz est enfermé dans une boîte de volume  $V$ . Un champ extérieur, gravitationnel ou électromagnétique, peut éventuellement agir sur

<sup>7</sup> Cette terminologie est due à P. et T. Ehrenfest (1911), qui ont proposé d'appeler *espace- $\gamma$*  l'espace des phases à  $6N$  dimensions associé au système global de  $N$  particules et *espace- $\mu$*  l'espace des phases à 6 dimensions correspondant à une particule individuelle.

<sup>8</sup> Les seules interactions considérées ici étant des interactions de paire, il est également possible d'établir l'équation de Boltzmann à partir de la hiérarchie BBGKY en tronquant celle-ci de manière appropriée.

les molécules. Le mouvement de celles-ci entre les collisions est décrit par la mécanique classique.

#### 4.1. Évolution en l'absence de collisions

En l'absence de collisions, la force s'exerçant sur une particule se réduit à la force extérieure  $\mathbf{F}$ . Dans le cas d'une particule de charge  $q$  en présence de champs extérieurs électrique et magnétique  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$  et  $\mathbf{H}(\mathbf{r}, t)$ ,  $\mathbf{F}$  est la force de Lorentz  $q[\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{v} \times \mathbf{H}(\mathbf{r}, t)/c]$ . La fonction de distribution à une particule obéit à l'équation d'évolution :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f = 0. \quad (4.1)$$

L'équation (4.1), identique à l'équation de Liouville d'un système réduit à une particule unique, traduit la conservation de la densité dans l'espace- $\mu$ .

#### 4.2. Effet des collisions

En présence de collisions, la densité dans l'espace- $\mu$  n'est pas conservée et l'équation (4.1) doit être modifiée. On écrit formellement l'équation d'évolution de la fonction de distribution sous la forme :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}}, \quad (4.2)$$

où le second membre ou *terme de collision*  $(\partial f / \partial t)_{\text{coll}}$  représente l'effet des collisions sur l'évolution de  $f$ .

On écrit le terme de collision sous une forme faisant apparaître sa structure de bilan,

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}}^{(+)} - \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}}^{(-)}, \quad (4.3)$$

où  $(\partial f / \partial t)_{\text{coll}}^{(+)}$  est appelé *terme entrant* et  $(\partial f / \partial t)_{\text{coll}}^{(-)}$  *terme sortant*. La quantité  $(\partial f / \partial t)_{\text{coll}}^{(-)} d\mathbf{r} d\mathbf{p} dt$  (resp.  $(\partial f / \partial t)_{\text{coll}}^{(+)} d\mathbf{r} d\mathbf{p} dt$ ) représente le nombre moyen de molécules effectuant une collision entre les instants  $t$  et  $t + dt$ , l'une des deux molécules se trouvant, avant (resp. après) la collision, dans l'élément de volume  $d\mathbf{r} d\mathbf{p}$  autour du point  $(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  de l'espace- $\mu$ .

Il convient maintenant de spécifier la forme du terme entrant et du terme sortant dans le cas d'un gaz dilué de molécules effectuant des collisions binaires.

## 5. Les collisions binaires

Le terme de collision  $(\partial f / \partial t)_{\text{coll}}$  contient toute la physique des collisions. Nous allons préciser son expression en faisant les hypothèses suivantes :

- seules les collisions binaires sont prises en compte, ce qui est justifié si le gaz est suffisamment dilué,
- les molécules sont supposées sans structure interne, c'est-à-dire monoatomiques (ceci implique l'élasticité des collisions, tout transfert d'énergie à des degrés de liberté internes étant exclu),
- les collisions sont considérées comme locales et instantanées (en particulier, tout effet éventuel de la force extérieure  $\mathbf{F}$  sur les collisions est négligé),
- enfin, dans la description d'une collision entre deux molécules, toutes les corrélations éventuelles entre les vitesses de celles-ci avant le choc sont négligées. Cette dernière approximation est appelée traditionnellement l'*hypothèse du chaos moléculaire*. Elle a été formulée par L. Boltzmann en 1872 sous le nom de *Stosszahlansatz*. Cette hypothèse, justifiée si la densité du gaz est suffisamment faible, joue un rôle crucial dans l'établissement d'une équation cinétique irréversible.

### 5.1. Description des collisions en mécanique classique

On considère une collision entre deux molécules. On désigne par  $\mathbf{p}$  et  $\mathbf{p}_1$  les quantités de mouvement des deux molécules avant la collision, et par  $\mathbf{p}'$  et  $\mathbf{p}'_1$  leurs quantités de mouvement après celle-ci. Les énergies cinétiques correspondantes sont désignées respectivement par  $\epsilon$ ,  $\epsilon_1$ , et  $\epsilon'$ ,  $\epsilon'_1$ . La collision étant considérée comme locale et instantanée, la quantité de mouvement totale est conservée lors du choc :

$$\mathbf{p} + \mathbf{p}_1 = \mathbf{p}' + \mathbf{p}'_1. \quad (5.1)$$

De plus, la collision étant supposée élastique, l'énergie cinétique totale est conservée :

$$\epsilon + \epsilon_1 = \epsilon' + \epsilon'_1. \quad (5.2)$$

En introduisant la quantité de mouvement totale avant la collision  $\mathbf{\Pi} = \mathbf{p} + \mathbf{p}_1$  et la quantité de mouvement relative<sup>9</sup> avant la collision  $\boldsymbol{\pi} = \frac{1}{2}(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p})$ , ainsi que les quantités correspondantes  $\mathbf{\Pi}'$  et  $\boldsymbol{\pi}'$  après la collision, on peut réécrire les équations de conservation (5.1) et (5.2) sous la forme équivalente :

$$\mathbf{\Pi} = \mathbf{\Pi}' \quad (5.3)$$

et :

$$|\boldsymbol{\pi}| = |\boldsymbol{\pi}'|. \quad (5.4)$$

---

<sup>9</sup> La masse associée à la « particule relative » est la *masse réduite*, qui vaut ici  $m/2$  puisque les deux particules sont identiques.

Étant élastique, la collision produit une rotation de  $\boldsymbol{\pi}$  qui l'amène sur  $\boldsymbol{\pi}'$  sans changer son module. La collision est complètement déterminée par la donnée de  $\boldsymbol{\Pi}$  et  $\boldsymbol{\pi}$ , ainsi que des angles  $(\theta, \phi)$ , dits *angles de diffusion*, de  $\boldsymbol{\pi}'$  par rapport à  $\boldsymbol{\pi}$ .

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  $\boldsymbol{\pi}$  et un *paramètre d'impact*  $b$ . Comme  $|\boldsymbol{\pi}'| = |\boldsymbol{\pi}|$ , l'état final est précisé par les deux angles de diffusion  $\theta$  et  $\phi$ , désignés collectivement par  $\Omega$ .

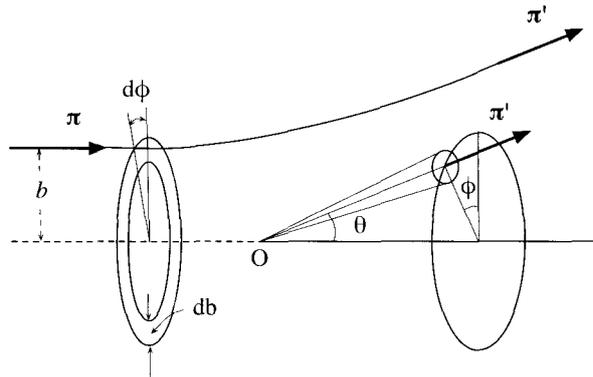


Fig. 1. Diffusion d'une molécule par un centre de forces fixe O.

La seule donnée des quantités de mouvement initiales  $\mathbf{p}$  et  $\mathbf{p}_1$  ne suffit pas à déterminer complètement la collision, parce que le paramètre d'impact n'est pas précisé. La donnée de  $\mathbf{p}$  et  $\mathbf{p}_1$  définit en fait une classe de collisions avec différents paramètres d'impact, et donc différents angles de diffusion.

On décrit généralement cette classe de collisions en imaginant un faisceau de particules de quantité de mouvement initiale  $\boldsymbol{\pi}$ , uniformément réparti dans l'espace, incident sur le centre de forces O. Le flux incident est défini comme le 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 au produit du flux incident par  $\sigma(\Omega)d\Omega$ . Dans cette description classique de la collision, on écrit :

$$\sigma(\Omega) d\Omega = b db d\phi. \quad (5.5)$$

La section efficace différentielle  $\sigma(\Omega)$  est une quantité directement mesurable, qui peut aussi être calculée si le potentiel d'interaction de paire est connu<sup>10</sup>.

<sup>10</sup> Contrairement à la notion de paramètre d'impact, la notion de section efficace de

### 5.2. Propriétés de la section efficace

Nous n'effectuerons pas ici de calculs détaillés de sections efficaces. Nous indiquerons seulement quelques propriétés générales de  $\sigma(\Omega)$ , valables quelle que soit la forme particulière du potentiel d'interaction. Posons, pour la collision  $\{\mathbf{p}, \mathbf{p}_1\} \rightarrow \{\mathbf{p}', \mathbf{p}'_1\}$  :

$$\sigma(\Omega) = \sigma(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1 | \mathbf{p}', \mathbf{p}'_1). \quad (5.6)$$

Les interactions entre les molécules étant d'origine électromagnétique, les équations microscopiques du mouvement et, par suite, la section efficace de collision possèdent les propriétés d'invariance suivantes,

- invariance par renversement du temps ( $t \rightarrow -t$ ) :

$$\sigma(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1 | \mathbf{p}', \mathbf{p}'_1) = \sigma(-\mathbf{p}', -\mathbf{p}'_1 | -\mathbf{p}, -\mathbf{p}_1), \quad (5.7)$$

- invariance par inversion d'espace ( $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ ) :

$$\sigma(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1 | \mathbf{p}', \mathbf{p}'_1) = \sigma(-\mathbf{p}, -\mathbf{p}_1 | -\mathbf{p}', -\mathbf{p}'_1). \quad (5.8)$$

Nous serons amenés dans la suite à nous intéresser à la *collision inverse*  $\{\mathbf{p}', \mathbf{p}'_1\} \rightarrow \{\mathbf{p}, \mathbf{p}_1\}$ , obtenue à partir de la collision  $\{\mathbf{p}, \mathbf{p}_1\} \rightarrow \{\mathbf{p}', \mathbf{p}'_1\}$  en échangeant l'état initial et l'état final. La section efficace pour la collision inverse est  $\sigma(\mathbf{p}', \mathbf{p}'_1 | \mathbf{p}, \mathbf{p}_1)$ . En faisant jouer successivement l'invariance par renversement du temps (formule (5.7)) et l'invariance par inversion d'espace (formule (5.8)), on obtient la relation de *microréversibilité* :

$$\sigma(\mathbf{p}', \mathbf{p}'_1 | \mathbf{p}, \mathbf{p}_1) = \sigma(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1 | \mathbf{p}', \mathbf{p}'_1). \quad (5.9)$$

## 6. L'équation de Boltzmann

L'équation d'évolution de la fonction de distribution  $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$  en présence de collisions est de la forme :

$$\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}}^{(+)} - \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}}^{(-)}. \quad (6.1)$$

---

collision conserve un sens en mécanique quantique. Le calcul de  $\sigma(\Omega)$  pour les collisions binaires au sein d'un gaz dilué doit d'ailleurs être effectué en mécanique quantique (et non à partir de la formule classique (5.5)). En effet, bien qu'entre les collisions les molécules puissent être considérées comme des particules classiques (la longueur d'onde thermique  $\lambda$  étant très petite devant la distance moyenne  $d$  entre les 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.

On cherche une expression explicite du second membre, c'est-à-dire des termes de collision sortant et entrant  $(\partial f/\partial t)_{\text{coll}}^{(-)}$  et  $(\partial f/\partial t)_{\text{coll}}^{(+)}$ , compte tenu de l'hypothèse du chaos moléculaire. Celle-ci permet d'écrire que, dans un élément de volume spatial  $d\mathbf{r}$  centré en  $\mathbf{r}$ , le nombre moyen de paires de molécules ayant des quantités de mouvement dans les éléments  $d\mathbf{p}$  centré en  $\mathbf{p}$  et  $d\mathbf{p}_1$  centré en  $\mathbf{p}_1$  s'écrit, à l'instant  $t$ , sous la forme factorisée suivante :

$$[f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{r}d\mathbf{p}] \times [f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t) d\mathbf{r}d\mathbf{p}_1]. \quad (6.2)$$

### 6.1. Terme de collision sortant

Le taux de décroissance de  $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$  dû aux collisions peut être obtenu en s'intéressant tout d'abord à une molécule donnée située dans l'élément de volume spatial  $d\mathbf{r}$  centré en  $\mathbf{r}$  et ayant sa quantité de mouvement dans l'élément  $d\mathbf{p}$  centré en  $\mathbf{p}$ . Dans l'élément de volume spatial considéré, il y a des molécules de quantité de mouvement  $\mathbf{p}_1$  formant un faisceau de molécules incidentes sur la molécule considérée. Le flux incident est :

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t) d\mathbf{p}_1 |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1|. \quad (6.3)$$

Le nombre de collisions du type  $\{\mathbf{p}, \mathbf{p}_1\} \rightarrow \{\mathbf{p}', \mathbf{p}'_1\}$  ayant lieu sur la molécule considérée entre les instants  $t$  et  $t + dt$  est :

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t) d\mathbf{p}_1 |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| \sigma(\Omega) d\Omega dt, \quad (6.4)$$

où  $\sigma(\Omega)$  désigne  $\sigma(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1 | \mathbf{p}', \mathbf{p}'_1)$ . On obtient, en prenant en compte l'ensemble des molécules du type considéré (en nombre  $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{r}d\mathbf{p}$ ), et en intégrant sur  $\mathbf{p}_1$  :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}}^{(-)} d\mathbf{r}d\mathbf{p}dt = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{r}d\mathbf{p} \int d\mathbf{p}_1 \int d\Omega \sigma(\Omega) dt |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t). \quad (6.5)$$

On déduit de l'égalité (6.5) l'expression du terme de collision sortant :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}}^{(-)} = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \int d\mathbf{p}_1 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t). \quad (6.6)$$

### 6.2. Terme de collision entrant

Pour calculer le taux de croissance de  $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$  dû aux collisions, on s'intéresse aux collisions inverses du type  $\{\mathbf{p}', \mathbf{p}'_1\} \rightarrow \{\mathbf{p}, \mathbf{p}_1\}$ . On considère donc une molécule donnée de quantité de mouvement  $\mathbf{p}'$  et un faisceau incident de molécules de quantité de mouvement  $\mathbf{p}'_1$ . Le flux incident est :

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}'_1, t) d\mathbf{p}'_1 |\mathbf{v}' - \mathbf{v}'_1|. \quad (6.7)$$

Le nombre de collisions de ce type ayant lieu sur la molécule considérée entre les instants  $t$  et  $t + dt$  est :

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}'_1, t) d\mathbf{p}'_1 |\mathbf{v}' - \mathbf{v}'_1| \sigma'(\Omega) d\Omega dt, \quad (6.8)$$

où  $\sigma'(\Omega)$  désigne  $\sigma(\mathbf{p}', \mathbf{p}'_1 | \mathbf{p}, \mathbf{p}_1)$ . Le taux  $(\partial f / \partial t)_{\text{coll}}^{(+)}$  vérifie donc l'égalité :

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}}^{(+)} d\mathbf{r} d\mathbf{p} dt = \int d\mathbf{p}'_1 \int d\Omega \sigma'(\Omega) dt |\mathbf{v}' - \mathbf{v}'_1| f(\mathbf{r}, \mathbf{p}', t) d\mathbf{r} d\mathbf{p}' f(\mathbf{r}, \mathbf{p}'_1, t), \quad (6.9)$$

obtenue en prenant en compte l'ensemble des molécules du type considéré (en nombre  $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}', t) d\mathbf{r} d\mathbf{p}'$ ) et en intégrant sur  $\mathbf{p}'_1$ . On en déduit :

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}}^{(+)} d\mathbf{p} = \int d\mathbf{p}'_1 \int d\Omega \sigma'(\Omega) |\mathbf{v}' - \mathbf{v}'_1| f(\mathbf{r}, \mathbf{p}', t) d\mathbf{p}' f(\mathbf{r}, \mathbf{p}'_1, t). \quad (6.10)$$

Les sections efficaces différentielles  $\sigma(\Omega)$  et  $\sigma'(\Omega)$ , qui se rapportent à des collisions inverses l'une de l'autre, sont égales. Comme l'on a par ailleurs les égalités :

$$|\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| = |\mathbf{v}' - \mathbf{v}'_1| \quad (6.11)$$

et, à angles de diffusion donnés,

$$d\mathbf{p} d\mathbf{p}_1 = d\mathbf{p}' d\mathbf{p}'_1, \quad (6.12)$$

on obtient à partir de la formule (6.10) l'expression suivante de  $(\partial f / \partial t)_{\text{coll}}^{(+)}$  :

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}}^{(+)} = \int d\mathbf{p}_1 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| f(\mathbf{r}, \mathbf{p}', t) f(\mathbf{r}, \mathbf{p}'_1, t). \quad (6.13)$$

Dans la formule (6.13),  $\mathbf{p}$  est fixé, tandis que  $\mathbf{p}'$  et  $\mathbf{p}'_1$  sont des fonctions de  $\mathbf{p}$ ,  $\mathbf{p}_1$  et  $\Omega$ .

### 6.3. Intégrale de collision. Équation de Boltzmann

En rassemblant les résultats (6.6) et (6.13), on obtient l'expression, appelée *intégrale de collision*, du terme de collision de l'équation (6.1) :

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = \int d\mathbf{p}_1 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| (f' f'_1 - f f_1). \quad (6.14)$$

Dans la formule (6.14),  $\sigma(\Omega)$  représente la section efficace différentielle pour la collision  $\{\mathbf{p}, \mathbf{p}_1\} \rightarrow \{\mathbf{p}', \mathbf{p}'_1\}$  et pour la collision inverse  $\{\mathbf{p}', \mathbf{p}'_1\} \rightarrow \{\mathbf{p}, \mathbf{p}_1\}$ . On a utilisé les notations simplifiées suivantes :

$$\begin{cases} f = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \\ f_1 = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t) \\ f' = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}', t) \\ f'_1 = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}'_1, t). \end{cases} \quad (6.15)$$

En reportant cette forme du terme de collision dans l'équation (6.1), on obtient l'équation de Boltzmann (1872) :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f = \int d\mathbf{p}_1 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| (f' f'_1 - f f_1). \quad (6.16)$$

L'équation (6.16) est une équation intégro-différentielle non linéaire pour la fonction de distribution à une particule dans un gaz classique dilué<sup>11</sup>. Le problème de la théorie cinétique des gaz classiques dilués se ramène à celui de la résolution de cette équation.

Il peut être utile de réécrire l'équation de Boltzmann sous une forme faisant apparaître explicitement les lois de conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie cinétique au cours de chaque collision :

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f = & \frac{1}{2} \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}' d\mathbf{p}'_1 W(\mathbf{p}', \mathbf{p}'_1 | \mathbf{p}, \mathbf{p}_1) \delta(\mathbf{p} + \mathbf{p}_1 - \mathbf{p}' - \mathbf{p}'_1) \\ & \times \delta(\epsilon + \epsilon_1 - \epsilon' - \epsilon'_1) (f' f'_1 - f f_1). \end{aligned} \quad (6.17)$$

Dans l'équation (6.17), la quantité  $W(\mathbf{p}', \mathbf{p}'_1 | \mathbf{p}, \mathbf{p}_1) = 4\sigma(\Omega)/m^2$  est proportionnelle à la probabilité par unité de temps pour que deux molécules de quantités de mouvement  $\mathbf{p}$  et  $\mathbf{p}_1$  acquièrent après leur collision les quantités de mouvement  $\mathbf{p}'$  et  $\mathbf{p}'_1$  (le facteur 1/2 tient compte de l'indiscernabilité des molécules de quantités de mouvement  $\mathbf{p}'$  et  $\mathbf{p}'_1$ ).

#### 6.4. Généralisation à un mélange

L'équation de Boltzmann peut être généralisée à un gaz constitué d'un mélange de molécules  $a$  et  $b$  de masses différentes effectuant des collisions binaires. Il convient pour cela d'introduire deux fonctions de distribution à une particule,  $f_a(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$  et  $f_b(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ , associées respectivement aux molécules de type  $a$  et de type  $b$ , ainsi que les sections efficaces différentielles  $\sigma_{aa}(\Omega)$ ,  $\sigma_{bb}(\Omega)$  et  $\sigma_{ab}(\Omega)$ , correspondant aux collisions  $aa$ ,  $bb$  et  $ab$  (ou  $ba$ ). Des arguments similaires à ceux développés précédemment conduisent à des équations de Boltzmann pour chacune des fonctions de distribution  $f_a$  et  $f_b$ . Ces équations s'écrivent, en utilisant des notations simplifiées du type de celles de la formule (6.15),

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_a}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f_a + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f_a = & \int d\mathbf{p}_1 \int d\Omega \sigma_{aa}(\Omega) |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| (f'_a f'_{a1} - f_a f_{a1}) \\ & + \int d\mathbf{p}_1 \int d\Omega \sigma_{ab}(\Omega) |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| (f'_a f'_{b1} - f_a f_{b1}), \end{aligned} \quad (6.18)$$

<sup>11</sup> Le caractère quadratique de l'intégrale de collision traduit le fait qu'elle prend en compte les collisions binaires.

et :

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_b}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f_b + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f_b = & \int d\mathbf{p}_1 \int d\Omega \sigma_{bb}(\Omega) |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| (f'_b f'_{b1} - f_b f_{b1}) \\ & + \int d\mathbf{p}_1 \int d\Omega \sigma_{ab}(\Omega) |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| (f'_b f'_{a1} - f_b f_{a1}). \end{aligned} \quad (6.19)$$

Dans le cas particulier où les molécules  $b$  sont beaucoup plus lourdes que les molécules  $a$  ( $m_b \gg m_a$ ) et où les collisions des molécules  $a$  entre elles peuvent être négligées, le système se réduit à un gaz de particules sans interactions effectuant des collisions avec des centres diffuseurs considérés comme fixes. Un tel système est connu sous le nom de *gaz de Lorentz*<sup>12</sup>.

## 7. Irréversibilité

L'équation de Boltzmann n'est pas invariante par renversement du temps. Si l'on change  $t$  en  $-t$  dans l'équation (6.16), il faut changer simultanément le signe des vitesses. Le premier membre change alors de signe, tandis que l'intégrale de collision au second membre n'est pas modifiée. On constate donc que  $f(\mathbf{r}, -\mathbf{p}, -t)$  ne vérifie pas la même équation que  $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ . Autrement dit, la dynamique décrite par l'équation de Boltzmann est irréversible : l'équation de Boltzmann appartient à la classe des *équations cinétiques*.

L'hypothèse déterminante à cet égard dans l'établissement de l'équation de Boltzmann est celle du chaos moléculaire. Cette hypothèse, qui consiste à négliger toute corrélation entre les vitesses de deux molécules devant entrer en collision, signifie qu'aucune molécule 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 donc perdue avant qu'une nouvelle collision ne se produise. Ceci suppose en particulier qu'il existe deux échelles de temps bien séparées, la durée d'une collision et l'intervalle de temps moyen séparant deux collisions successives d'une même molécule. Cette séparation d'échelles de temps se traduit par l'inégalité :

$$\tau_0 \ll \tau. \quad (7.1)$$

L'hypothèse du chaos moléculaire introduit 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<sup>13</sup>.

<sup>12</sup> L'équation d'évolution de la fonction de distribution à une particule du gaz de Lorentz est établie dans le complément 5.A *via* un calcul direct. Il est aussi possible de l'obtenir par passage à la limite à partir de l'équation de Boltzmann (6.18) pour  $f_a$  : le terme de collision en  $\sigma_{aa}$  doit être négligé et le terme en  $\sigma_{ab}$  évalué en y posant  $f_b(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{p} = n_i d\mathbf{r}$ ,  $n_i$  étant la densité spatiale des centres diffuseurs fixes.

<sup>13</sup> Certaines des questions liées à la compréhension de la façon dont l'irréversibilité est prise en compte dans l'équation de Boltzmann ont fait l'objet de vives controverses au XIX<sup>e</sup> siècle. Les objections aux idées de Boltzmann ont été formulées sous la forme de deux paradoxes, qui sont exposés et discutés dans le complément 5.B.

Il convient de 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 du système : elle est réversible et n'appartient donc pas à la classe des équations cinétiques (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 via une quantité de nature statistique, la section efficace de collision.

## 8. Théorème H

### 8.1. La fonctionnelle $H$ de Boltzmann

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 :

$$H(t) = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \log f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{r}d\mathbf{p}, \quad (8.1)$$

où la fonction de distribution à une particule  $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$  satisfait à l'équation de Boltzmann.

On associe à  $H(t)$  une entropie  $S_B(t)$ , l'*entropie de Boltzmann*, définie par :

$$S_B(t) = k \int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \left[ 1 - \log h^3 f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \right] d\mathbf{r}d\mathbf{p}. \quad (8.2)$$

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  $S$  à l'équilibre thermodynamique et de l'entropie  $S(t)$  dans un état d'équilibre local (sauf si le gaz se trouve à l'équilibre thermodynamique ou dans un état d'équilibre local).

L'entropie de Boltzmann et la fonctionnelle  $H(t)$  sont égales à une constante additive près :

$$S_B(t) = -kH(t) + \text{Cste}. \quad (8.3)$$

Le *théorème H* de Boltzmann, selon lequel  $H(t)$  décroît avec  $t$  (et donc  $S_B(t)$  croît avec  $t$ ) dans un système isolé, met en lumière le caractère irréversible de l'évolution décrite par l'équation de Boltzmann.

### 8.2. Démonstration du théorème H

Pour démontrer le théorème H, on s'intéresse à la densité locale  $\eta(\mathbf{r}, t)$  de la quantité  $H(t)$ , définie par :

$$\eta(\mathbf{r}, t) = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \log f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{p}. \quad (8.4)$$

On a :

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = \int \frac{\partial}{\partial t} (f \log f) d\mathbf{p}, \quad (8.5)$$

soit encore :

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = \int \frac{\partial f}{\partial t} (1 + \log f) d\mathbf{p}. \quad (8.6)$$

Pour évaluer l'expression (8.6) de  $\partial \eta / \partial t$ , on multiplie l'équation de Boltzmann (6.16) par  $(1 + \log f)$ , et l'on intègre sur  $\mathbf{p}$ . La dérivée  $\partial \eta / \partial t$  se présente comme la somme de trois contributions, dues respectivement au terme de dérive, au terme d'entraînement et au terme de collision.

La contribution du terme de dérive est donnée par :

$$- \int (1 + \log f) \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f d\mathbf{p} = - \nabla_{\mathbf{r}} \cdot \int \frac{\mathbf{p}}{m} f \log f d\mathbf{p}. \quad (8.7)$$

La contribution (8.7) s'exprime donc comme  $-\nabla_{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{J}_H$ , où :

$$\mathbf{J}_H(\mathbf{r}, t) = \int f \log f \frac{\mathbf{p}}{m} d\mathbf{p}, \quad (8.8)$$

est le flux de la quantité  $H(t)$ .

Lorsque la force extérieure ne dépend pas de la vitesse, on peut écrire la contribution du terme d'entraînement comme :

$$- \int (1 + \log f) \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f d\mathbf{p} = - \mathbf{F} \cdot \int \nabla_{\mathbf{p}} (f \log f) d\mathbf{p}. \quad (8.9)$$

La fonction de distribution s'annule lorsque la quantité de mouvement devient infinie : la contribution (8.9) est donc nulle<sup>14</sup>.

On a par conséquent<sup>15</sup> :

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_H = \sigma_H, \quad (8.10)$$

où :

$$\sigma_H = \int (1 + \log f) (f' f'_1 - f f_1) \sigma(\Omega) |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| d\mathbf{p} d\mathbf{p}_1 d\Omega \quad (8.11)$$

est la contribution du terme de collision. À l'équation de bilan local (8.10) est associée l'équation de bilan global :

$$\frac{dH(t)}{dt} + \int_V (\nabla \cdot \mathbf{J}_H) d\mathbf{r} = \int_V \sigma_H d\mathbf{r}. \quad (8.12)$$

<sup>14</sup> Ce résultat peut être étendu au cas où existe un champ magnétique extérieur.

<sup>15</sup> Lorsqu'il n'y a pas d'ambiguïté,  $\nabla_{\mathbf{r}}$  est désigné simplement par  $\nabla$ .

Pour étudier  $\sigma_H$ , on remarque tout d'abord que l'on ne change rien à cette quantité en permutant les quantités de mouvement  $\mathbf{p}$  et  $\mathbf{p}_1$  (et donc aussi les vitesses  $\mathbf{v}$  et  $\mathbf{v}_1$ ). On peut ainsi écrire :

$$\sigma_H = \int (1 + \log f_1) (f' f'_1 - f f_1) \sigma(\Omega) |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| d\mathbf{p} d\mathbf{p}_1 d\Omega. \quad (8.13)$$

On peut prendre pour  $\sigma_H$  la demi-somme des expressions (8.11) et (8.13) :

$$\sigma_H = \frac{1}{2} \int \left[ 2 + \log(f f_1) \right] (f' f'_1 - f f_1) \sigma(\Omega) |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| d\mathbf{p} d\mathbf{p}_1 d\Omega. \quad (8.14)$$

On effectue ensuite le changement de variables  $(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1) \rightarrow (\mathbf{p}', \mathbf{p}'_1)$ , ce qui revient à considérer la collision  $\{\mathbf{p}', \mathbf{p}'_1\} \rightarrow \{\mathbf{p}, \mathbf{p}_1\}$ , inverse de la collision  $\{\mathbf{p}, \mathbf{p}_1\} \rightarrow \{\mathbf{p}', \mathbf{p}'_1\}$ . Les sections efficaces pour une collision et pour la collision inverse sont les mêmes. Par ailleurs, on a les égalités :

$$|\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| = |\mathbf{v}' - \mathbf{v}'_1| \quad (8.15)$$

et, à angles de diffusion donnés :

$$d\mathbf{p} d\mathbf{p}_1 = d\mathbf{p}' d\mathbf{p}'_1. \quad (8.16)$$

Il vient donc :

$$\sigma_H = \frac{1}{2} \int \left[ 2 + \log(f' f'_1) \right] (f f_1 - f' f'_1) \sigma(\Omega) |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| d\mathbf{p} d\mathbf{p}_1 d\Omega. \quad (8.17)$$

En prenant la demi-somme des expressions (8.14) et (8.17) de  $\sigma_H$ , on obtient finalement :

$$\sigma_H = \frac{1}{4} \int \log \left( \frac{f f_1}{f' f'_1} \right) (f' f'_1 - f f_1) \sigma(\Omega) |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| d\mathbf{p} d\mathbf{p}_1 d\Omega. \quad (8.18)$$

La quantité  $\log(f f_1 / f' f'_1) (f' f'_1 - f f_1)$  ne pouvant être que négative ou nulle, il en est de même de  $\sigma_H$ .

On revient alors à l'équation de bilan global (8.12). Pour un gaz contenu dans une boîte, l'intégrale sur le volume de celle-ci de  $\nabla \cdot \mathbf{J}_H$  s'annule, et  $dH(t)/dt$  se réduit à  $\int_V \sigma_H d\mathbf{r}$ . De là résulte le théorème  $H$ , établi en 1872 par L. Boltzmann :

$$\boxed{\frac{dH(t)}{dt} \leq 0.} \quad (8.19)$$

Compte tenu de la formule (8.3), ce résultat s'écrit aussi :

$$\boxed{\frac{dS_B(t)}{dt} \geq 0.} \quad (8.20)$$

L'entropie de Boltzmann ne peut pas décroître au cours du temps. Elle ne peut que croître ou rester stationnaire.

### 8.3. Discussion

L'origine physique de la croissance de l'entropie de Boltzmann réside donc dans les collisions entre les molécules du gaz. La croissance de  $S_B(t)$  provient de la manière dont les collisions sont prises en compte dans l'équation de Boltzmann via l'hypothèse du chaos moléculaire.

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 deux molécules qui y ont pris part sont en réalité corrélées<sup>16</sup>. Cependant, chacune de ces molécules va ensuite effectuer des collisions avec d'autres. Après quelques chocs, les corrélations entre les molécules considérées vont disparaître. Ceci introduit une irréversibilité dans le temps.

## 9. Distributions d'équilibre

La définition de  $S_B(t)$  permet de montrer que c'est une quantité bornée. Par ailleurs, on a  $dS_B(t)/dt \geq 0$ . L'entropie de Boltzmann doit donc tendre vers une limite lorsque  $t \rightarrow \infty$ . Dans cette limite, on a :

$$\frac{dS_B(t)}{dt} = 0. \quad (9.1)$$

L'équation (9.1) admet plusieurs types de solutions, la distribution d'équilibre macroscopique global d'une part, et des distributions d'équilibre local d'autre part.

- *Distribution d'équilibre global*

La distribution d'équilibre global  $f_0$  est la solution indépendante du temps de l'équation de Boltzmann ( $\partial f_0 / \partial t = 0$ ). L'équilibre macroscopique global 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  $T$ .

- *Distributions d'équilibre local*

L'équation (9.1) admet également des solutions qui ne sont pas solutions de l'équation de Boltzmann. Ces distributions, notées  $f^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ , sont des distributions d'équilibre local. Elles correspondent à des valeurs bien définies de la densité locale  $n(\mathbf{r}, t)$  de molécules, de leur 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 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

---

<sup>16</sup> En effet, si leurs vitesses sont renversées, les deux molécules doivent effectuer une collision.

extérieures, ces inhomogénéités disparaissent par la suite. C'est le terme de collision seul qui contrôle la relaxation rapide vers un équilibre local, tandis que c'est l'effet combiné du terme de collision, d'une part, et des termes de dérive et d'entraînement, d'autre part, qui contrôle la relaxation lente vers l'équilibre global.

## 10. Équilibre global

### 10.1. Détermination de la distribution d'équilibre global

Tout d'abord, nous allons considérer 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, qui ne dépend pas alors de  $\mathbf{r}$ , peut être désignée simplement par  $f(\mathbf{p}, t)$ .

Selon le théorème  $H$ , on a, pour une condition initiale arbitraire :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} f(\mathbf{p}, t) = f_0(\mathbf{p}). \quad (10.1)$$

Dans la limite  $t \rightarrow \infty$ , on a  $dH/dt = 0$ . Il est clair, d'après l'expression (8.18) de  $\sigma_H$  dans laquelle l'intégrand a un signe constant, que cet intégrand doit lui-même être nul dans cette limite. La distribution  $f_0$  doit donc vérifier la condition :

$$f_0(\mathbf{p})f_0(\mathbf{p}_1) = f_0(\mathbf{p}')f_0(\mathbf{p}'_1). \quad (10.2)$$

La condition (10.2) s'écrit aussi :

$$\log f_0(\mathbf{p}) + \log f_0(\mathbf{p}_1) = \log f_0(\mathbf{p}') + \log f_0(\mathbf{p}'_1). \quad (10.3)$$

L'équation (10.3) est une loi de conservation relative à la collision  $\{\mathbf{p}, \mathbf{p}_1\} \rightarrow \{\mathbf{p}', \mathbf{p}'_1\}$ . Elle admet des solutions de la forme :

$$\log f_0(\mathbf{p}) = \chi(\mathbf{p}), \quad (10.4)$$

où  $\chi(\mathbf{p})$  est un *invariant collisionnel*<sup>17</sup>. L'équation (10.3) étant linéaire, sa solution la plus générale s'écrit sous la forme d'une combinaison linéaire des invariants collisionnels indépendants (la masse, les trois composantes de la quantité de mouvement et l'énergie cinétique), ce que l'on peut formuler de la façon suivante :

$$\log f_0(\mathbf{p}) = -A|\mathbf{p} - m\mathbf{u}|^2 + \log C. \quad (10.5)$$

La distribution d'équilibre global est donc de la forme :

$$f_0(\mathbf{p}) = Ce^{-A|\mathbf{p} - m\mathbf{u}|^2}. \quad (10.6)$$

<sup>17</sup> Un invariant collisionnel est une quantité conservée lors de la collision :

$$\chi(\mathbf{p}) + \chi(\mathbf{p}_1) = \chi(\mathbf{p}') + \chi(\mathbf{p}'_1).$$

Les paramètres  $C$  et  $A$  ainsi que les trois composantes de  $\mathbf{u}$  doivent être déterminés en fonction des propriétés du système à l'équilibre.

### 10.2. Paramètres de la distribution d'équilibre

On les obtient à partir du calcul du nombre total de molécules du gaz, ainsi que de la quantité de mouvement moyenne et de l'énergie cinétique moyenne d'une molécule dans le gaz à l'équilibre décrit par la fonction de distribution (10.6).

- *Nombre total de molécules*

On a :

$$N = V \int f_0(\mathbf{p}) d\mathbf{p}. \quad (10.7)$$

La densité de molécules est donc  $n = C(\pi/A)^{3/2}$ .

- *Quantité de mouvement moyenne d'une molécule*

De la formule :

$$\langle \mathbf{p} \rangle = \frac{1}{n} \int f_0(\mathbf{p}) \mathbf{p} d\mathbf{p}, \quad (10.8)$$

on déduit  $\langle \mathbf{p} \rangle = m\mathbf{u}$ . Pour un gaz n'effectuant pas de mouvement global de translation, on a donc  $\mathbf{u} = 0$ .

- *Énergie cinétique moyenne*

L'énergie cinétique moyenne d'une molécule est<sup>18</sup> :

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{1}{n} \int f_0(\mathbf{p}) \frac{p^2}{2m} d\mathbf{p}. \quad (10.9)$$

On obtient, pour  $\mathbf{u} = 0$ ,  $\langle \epsilon \rangle = 3(4Am)^{-1}$ .

Compte tenu des expressions de  $A$  et de  $C$  en termes de  $n$  et de  $\langle \epsilon \rangle$ , la distribution d'équilibre (10.6) s'écrit :

$$f_0(\mathbf{p}) = n \left( \frac{3}{4\pi \langle \epsilon \rangle m} \right)^{3/2} \exp\left( -\frac{3}{4 \langle \epsilon \rangle m} p^2 \right). \quad (10.10)$$

L'équilibre global décrit ici n'est autre que l'équilibre thermodynamique. L'énergie cinétique moyenne d'une molécule est donc égale à sa valeur d'équipartition  $3kT/2$ . On a par conséquent :

$$f_0(\mathbf{p}) = n(2\pi mkT)^{-3/2} \exp\left( -\frac{p^2}{2mkT} \right). \quad (10.11)$$

<sup>18</sup> Dans la formule (10.9), on a posé  $p = |\mathbf{p}|$ .

La distribution  $f_0(\mathbf{p})$ , appelée *distribution de Maxwell-Boltzmann*, non seulement annule l'intégrale de collision (6.14), mais est de plus solution de l'équation de Boltzmann (formules (6.16) ou (6.17)). Exprimée en fonction de la vitesse, elle s'identifie à la *fonction de distribution des vitesses de Maxwell* :

$$F_0(\mathbf{v}) = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{mv^2}{2kT} \right). \quad (10.12)$$

### 10.3. Équilibre en présence d'une force extérieure

En présence d'une force extérieure  $\mathbf{F}(\mathbf{r})$  dérivant d'un potentiel scalaire  $\phi(\mathbf{r})$ , la distribution d'équilibre global dépend en outre de  $\mathbf{r}$ . Elle s'écrit :

$$f_0(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = V \frac{\exp[-\phi(\mathbf{r})/kT]}{\int \exp[-\phi(\mathbf{r})/kT] d\mathbf{r}} f_0(\mathbf{p}), \quad (10.13)$$

où  $f_0(\mathbf{p})$  est donnée par la formule (10.11) (à la condition que le gaz n'effectue pas de mouvement global de translation). La distribution (10.13) annule effectivement l'intégrand dans l'expression (8.18) de  $\sigma_H$  : 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 (formules (6.16) ou (6.17)). C'est donc bien la distribution d'équilibre global.

### 10.4. Entropie à l'équilibre thermodynamique

L'entropie à l'équilibre thermodynamique se calcule à l'aide de la formule :

$$S = k \int f_0(\mathbf{p}) \left[ 1 - \log h^3 f_0(\mathbf{p}) \right] d\mathbf{r} d\mathbf{p}, \quad (10.14)$$

déduite de la formule générale (8.2) pour  $S_B(t)$ . À partir de l'expression (10.11) de  $f_0(\mathbf{p})$ , on obtient :

$$S = Nk \left( \log \frac{V}{N\lambda^3} + \frac{5}{2} \right). \quad (10.15)$$

La formule (10.15) n'est autre que la *formule de Sackur-Tetrode* donnant l'entropie à l'équilibre d'un gaz parfait classique.

## 11. Équilibre local

### 11.1. Les distributions d'équilibre local

L'intégrale de collision de l'équation de Boltzmann s'annule pour la distribution d'équilibre global  $f_0(\mathbf{p})$ . Elle s'annule en outre pour toute distribution d'équilibre local de la forme :

$$f^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = n(\mathbf{r}, t) [2\pi mkT(\mathbf{r}, t)]^{-3/2} \exp \left[ -\frac{|\mathbf{p} - m\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)|^2}{2mkT(\mathbf{r}, t)} \right]. \quad (11.1)$$

Les distributions de la forme (11.1), appelées *distributions de Maxwell-Boltzmann locales*, sont paramétrées par la densité locale  $n(\mathbf{r}, t)$  de molécules, leur vitesse moyenne locale  $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$  et la température locale  $T(\mathbf{r}, t)$ , fonctions lentement variables de  $\mathbf{r}$  et de  $t$ .

Une distribution d'équilibre local  $f^{(0)}$  n'est pas solution de l'équation de Boltzmann (formules (6.16) ou (6.17)). On a en effet :

$$\left( \frac{\partial f^{(0)}}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = 0, \quad (11.2)$$

mais :

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} \right) f^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \neq 0. \quad (11.3)$$

### 11.2. Entropie d'équilibre local

On associe à toute distribution d'équilibre local  $f^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$  une entropie d'équilibre local  $S(t)$ , définie par :

$$S(t) = k \int f^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \left[ 1 - \log h^3 f^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \right] d\mathbf{r} d\mathbf{p}. \quad (11.4)$$

L'entropie  $S(t)$  n'est définie qu'en régime d'équilibre local, c'est-à-dire pour des temps  $t$  très supérieurs au temps de relaxation  $\tau_r$ . La distribution  $f^{(0)}$  n'étant pas solution de l'équation de Boltzmann, il n'existe pas de « théorème »  $H$  stipulant que  $S(t)$  doive croître au cours du temps. Il en est cependant ainsi pour les temps  $t \gg \tau_r$ , puisque la production d'entropie au sein du gaz en équilibre local est nécessairement positive ou nulle.

On peut montrer que l'entropie de Boltzmann, l'entropie d'équilibre local et l'entropie d'équilibre thermodynamique vérifient les inégalités :

$$S_B(t) \leq S(t) \leq S, \quad (11.5)$$

qui traduisent le fait que les descriptions du gaz en termes de la fonction de distribution à une particule (description de Boltzmann, entropie  $S_B(t)$ ), en termes des variables hydrodynamiques<sup>19</sup> (description d'équilibre local, entropie  $S(t)$ ) et en termes des variables thermodynamiques (description d'équilibre global, entropie  $S$ ) sont de moins en moins détaillées.

<sup>19</sup> Ce sont la densité locale  $n(\mathbf{r}, t)$ , la vitesse moyenne locale  $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$  et la température locale  $T(\mathbf{r}, t)$ .

## Bibliographie

- R. BALESCU, *Statistical dynamics. Matter out of equilibrium*, Imperial College Press, London, 1997.
- R. BALIAN, *From microphysics to macrophysics*, Vol. 1, Springer-Verlag, Berlin, 1991 ; Vol. 2, Springer-Verlag, Berlin, 1992.
- 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*, Wiley, New York, second edition, 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*, Springer-Verlag, Berlin, second edition, 1991.
- L. LANDAU et E. LIFCHITZ, *Mécanique*, Éditions Mir, Moscou, quatrième édition, 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.
- L.E. REICHL, *A modern course in statistical physics*, Wiley, New York, second edition, 1998.
- 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.

## Références

- L. BOLTZMANN, Weitere Studien über das Wärmegleichgewicht unter Gasmolekülen, *Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften*, Wien II, **66**, 275 (1872).

P. EHRENFEST und T. EHRENFEST, Mechanik der aus sehr zahlreichen diskreten Teilen bestehenden Systeme, *Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften*, Vol. 4, Leipzig (1911).

R. BALIAN, De la mécanique statistique hors équilibre aux équations de transport, *Ann. Phys. Fr.* **21**, 437 (1996).

# Complément 5.A

## Gaz de Lorentz

### 1. Gaz en présence de centres diffuseurs fixes

Le modèle d'un gaz en présence de centres diffuseurs fixes a initialement été introduit par H.A. Lorentz en 1905 dans le but de décrire le gaz d'électrons dans les métaux. Le gaz de Lorentz est un ensemble de particules classiques sans interactions effectuant des collisions sur des centres diffuseurs considérés comme extérieurs au système des particules. S'il ne peut en fait concerner le gaz d'électrons dans les métaux à cause du caractère dégénéré de celui-ci, le modèle du gaz de Lorentz s'applique en revanche aux électrons dans les semi-conducteurs non dégénérés<sup>1</sup>. Dans ce cas, les centres diffuseurs sont les impuretés et les défauts avec lesquels les électrons effectuent des collisions.

Dans le modèle de Lorentz, les centres diffuseurs ont une masse beaucoup plus grande que les particules du gaz. Ils peuvent pour cette raison être considérés comme fixes. Par ailleurs, leur structure interne n'est pas prise en compte. Les particules du gaz étant elles aussi supposées sans structure interne, les collisions des particules du gaz sur les centres diffuseurs peuvent donc être considérées comme élastiques.

Enfin, les diffuseurs sont supposés répartis aléatoirement dans l'espace, de manière à ce que les processus de collision successifs ne donnent pas lieu à des effets de cohérence.

### 2. Échelles de temps

La quantité :

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{r}d\mathbf{p} \quad (2.1)$$

représente le nombre moyen de particules du gaz de Lorentz qui, à l'instant  $t$ , ont leur position dans un élément de volume  $d\mathbf{r}$  centré en  $\mathbf{r}$  et leur quantité de mouvement dans un élément de volume  $d\mathbf{p}$  centré en  $\mathbf{p}$ .

---

<sup>1</sup> Le modèle du gaz de Lorentz s'applique également aux trous. Les électrons et les trous constituent en première approximation deux gaz indépendants de porteurs de charge. Nous ne nous intéressons ici qu'à la fonction de distribution des électrons (des considérations analogues peuvent être faites pour les trous).

La discussion des échelles de temps et de longueur caractéristiques est semblable à celle effectuée pour les gaz classiques dilués. Notamment, la durée  $\tau_0$  de chaque collision est supposée beaucoup plus courte que le temps de collision  $\tau$ . Comme l'équation de Boltzmann, l'équation cinétique du gaz de Lorentz décrit l'évolution de la fonction de distribution à une particule sur un intervalle de temps  $\Delta t$  intermédiaire entre la durée  $\tau_0$  d'une collision et le temps de relaxation  $\tau_r \sim \tau$  vers un équilibre local.

### 3. Les collisions sur les diffuseurs fixes

Les hypothèses sur les collisions sont les suivantes :

- seules les collisions des particules du gaz de Lorentz sur les centres diffuseurs fixes sont prises en compte, les interactions entre les particules du gaz elles-mêmes étant négligées,
  - les centres diffuseurs et les particules du gaz sont supposés sans structure interne, ce qui implique l'élasticité des collisions,
  - les effets de bord ne sont pas pris en compte,
  - les collisions sont considérées comme locales et instantanées,
  - les centres diffuseurs sont supposés répartis au hasard dans l'espace.
- Cette dernière hypothèse est fondamentale. C'est elle en effet qui conduit à une équation cinétique irréversible.

La collision sur un centre diffuseur fixe d'une particule de quantité de mouvement  $\mathbf{p}$  modifie sa quantité de mouvement, qui devient  $\mathbf{p}'$ . La section efficace différentielle correspondante est désignée par  $\sigma(\mathbf{p}|\mathbf{p}')$ . Les collisions étant élastiques, le module de la quantité de mouvement est conservé lors du choc<sup>2</sup> :

$$|\mathbf{p}| = |\mathbf{p}'|. \quad (3.1)$$

### 4. L'équation cinétique du gaz de Lorentz

On cherche à obtenir l'équation d'évolution de la fonction de distribution à une particule  $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$  du gaz de Lorentz. La problématique est analogue à celle d'un gaz classique dilué de molécules effectuant des collisions binaires : en présence de collisions, la densité  $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$  dans l'espace- $\mu$  n'est pas conservée. On écrit son équation d'évolution sous la forme :

$$\boxed{\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}}}, \quad (4.1)$$

<sup>2</sup> Plus généralement, toute fonction du module de la quantité de mouvement est conservée lors d'une collision. La masse et l'énergie cinétique sont des invariants collisionnels du modèle de Lorentz. En revanche, la quantité de mouvement elle-même n'est pas conservée.

où  $\mathbf{F}$  désigne une force extérieure éventuellement appliquée. Comme pour l'équation de Boltzmann, le terme de collision  $(\partial f/\partial t)_{\text{coll}}$  peut être écrit sous une forme faisant apparaître sa structure de bilan :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}}^{(+)} - \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}}^{(-)}. \quad (4.2)$$

La quantité  $(\partial f/\partial t)_{\text{coll}}^{(-)} d\mathbf{r}d\mathbf{p}dt$  (resp.  $(\partial f/\partial t)_{\text{coll}}^{(+)} d\mathbf{r}d\mathbf{p}dt$ ) représente le nombre moyen de particules effectuant une collision entre les instants  $t$  et  $t + dt$  et se trouvant, avant (resp. après) la collision, dans l'élément de volume  $d\mathbf{r}d\mathbf{p}$  autour du point  $(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  de l'espace- $\mu$ .

On cherche une expression explicite du terme de collision (4.2), compte tenu des hypothèses faites sur les collisions, et notamment du fait que les centres diffuseurs sont répartis au hasard dans l'espace. La densité spatiale des diffuseurs est désignée par  $n_i$ .

#### 4.1. Terme de collision sortant

On s'intéresse tout d'abord à un centre diffuseur donné situé dans l'élément de volume spatial  $d\mathbf{r}$  centré en  $\mathbf{r}$ . Dans cet élément de volume, il y a des particules de quantité de mouvement  $\mathbf{p}$  à  $d\mathbf{p}$  près formant un faisceau de particules incidentes sur le diffuseur considéré. Le flux incident est :

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{p}|\mathbf{v}|. \quad (4.3)$$

Le nombre de collisions du type  $\{\mathbf{p}\} \rightarrow \{\mathbf{p}'\}$  ayant lieu sur ce centre diffuseur entre les instants  $t$  et  $t + dt$  est :

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{p}|\mathbf{v}|\sigma(\mathbf{p}|\mathbf{p}') d\Omega' dt, \quad (4.4)$$

où  $\Omega'$  repère la direction de  $\mathbf{p}'$ . On obtient, en ajoutant les contributions des  $n_i d\mathbf{r}$  centres diffuseurs présents dans l'élément de volume  $d\mathbf{r}$ , et en intégrant sur la direction de  $\mathbf{p}'$  :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}}^{(-)} d\mathbf{r}d\mathbf{p}dt = n_i d\mathbf{r} |\mathbf{v}| f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{p}dt \int d\Omega' \sigma(\mathbf{p}|\mathbf{p}'). \quad (4.5)$$

On déduit de l'égalité (4.5) l'expression du terme de collision sortant :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}}^{(+)} = n_i |\mathbf{v}| f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \int d\Omega' \sigma(\mathbf{p}|\mathbf{p}'). \quad (4.6)$$

#### 4.2. Terme de collision entrant

Le terme  $(\partial f/\partial t)_{\text{coll}}^{(+)}$  se calcule de manière analogue. On s'intéresse, pour un centre diffuseur donné, aux collisions inverses du type  $\{\mathbf{p}'\} \rightarrow \{\mathbf{p}\}$ , la quantité de mouvement  $\mathbf{p}$  étant donnée à  $d\mathbf{p}$  près. Le flux incident, sur un diffuseur donné, de particules de quantité de mouvement  $\mathbf{p}'$  est :

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}', t) d\mathbf{p}' |\mathbf{v}'|. \quad (4.7)$$

Le nombre de collisions de ce type ayant lieu sur le diffuseur considéré entre les instants  $t$  et  $t + dt$  est :

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}', t) d\mathbf{p}' |\mathbf{v}'| \sigma(\mathbf{p}'|\mathbf{p}) d\Omega dt, \quad (4.8)$$

où  $d\Omega$  est l'élément d'angle solide autour de  $\mathbf{p}$ .

On peut écrire :

$$d\mathbf{p} = p^2 dp d\Omega, \quad d\mathbf{p}' = p'^2 dp' d\Omega'. \quad (4.9)$$

Les collisions étant élastiques, on a les égalités :

$$|\mathbf{p}| = |\mathbf{p}'|, \quad d|\mathbf{p}| = d|\mathbf{p}'|. \quad (4.10)$$

L'expression (4.8) s'écrit donc aussi :

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}', t) p^2 dp d\Omega' |\mathbf{v}'| \sigma(\mathbf{p}'|\mathbf{p}) d\Omega dt. \quad (4.11)$$

Le taux  $(\partial f/\partial t)_{\text{coll}}^{(+)}$  s'obtient en ajoutant les contributions des  $n_i d\mathbf{r}$  centres diffuseurs présents dans l'élément de volume  $d\mathbf{r}$ , et en intégrant sur la direction de  $\mathbf{p}'$  :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}}^{(+)} d\mathbf{r} dp dt = n_i d\mathbf{r} |\mathbf{v}| dp dt \int d\Omega' \sigma(\mathbf{p}'|\mathbf{p}) f(\mathbf{r}, \mathbf{p}', t). \quad (4.12)$$

On en déduit l'expression de  $(\partial f/\partial t)_{\text{coll}}^{(+)}$  :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}}^{(+)} = n_i |\mathbf{v}| \int d\Omega' \sigma(\mathbf{p}'|\mathbf{p}) f(\mathbf{r}, \mathbf{p}', t). \quad (4.13)$$

#### 4.3. Intégrale de collision. Équation cinétique du gaz de Lorentz

En rassemblant les résultats (4.6) et (4.13), et en tenant compte de l'égalité des sections efficaces  $\sigma(\mathbf{p}|\mathbf{p}')$  et  $\sigma(\mathbf{p}'|\mathbf{p})$ , on obtient l'expression de l'intégrale de collision du gaz de Lorentz :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = n_i |\mathbf{v}| \int d\Omega' \sigma(\mathbf{p}|\mathbf{p}') [f(\mathbf{r}, \mathbf{p}', t) - f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)]. \quad (4.14)$$

En reportant cette forme du terme de collision dans l'équation d'évolution (4.1), on obtient l'équation cinétique du gaz de Lorentz :

$$\boxed{\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f = n_i |\mathbf{v}| \int d\Omega' \sigma(\mathbf{p}|\mathbf{p}') [f(\mathbf{r}, \mathbf{p}', t) - f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)]}. \quad (4.15)$$

L'équation (4.15) est une équation aux dérivées partielles linéaire pour la fonction de distribution à une particule. Sa linéarité provient de ce que, les centres diffuseurs étant considérés comme fixes et répartis aléatoirement dans l'espace, ils n'interviennent dans l'équation d'évolution que *via* leur densité  $n_i$ . L'équation (4.15) n'est pas invariante par renversement du temps. Elle décrit donc une dynamique irréversible<sup>3</sup>.

L'équation cinétique du gaz de Lorentz est couramment utilisée dans la description semi-classique du transport électronique dans les solides. Dans ce contexte, il existe plusieurs mécanismes de collision faisant intervenir les électrons. L'intégrale de collision doit être écrite de manière à ce que ces différents mécanismes soient correctement pris en compte<sup>4</sup>.

---

<sup>3</sup> Il existe un théorème  $H$  pour le gaz de Lorentz.

<sup>4</sup> Voir le chapitre 8 et le complément 8.A.

## Bibliographie

R. BALIAN, *From microphysics to macrophysics*, Vol. 2, Springer-Verlag, Berlin, 1992.

J.A. MCLENNAN, *Introduction to non-equilibrium statistical mechanics*, Prentice Hall, Englewoods Cliffs, 1989.

## Références

H. A. LORENTZ, *Arch. Neerl.* **10**, 336 (1905) ; reproduit dans *Collected Papers*, Martinus Nijhoff, Vol. 3, La Haye, 1936.

# Complément 5.B

## Les paradoxes de l'irréversibilité

### 1. Les paradoxes

Le théorème  $H$  a conduit à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle à une situation confuse. Bien que l'équation de Boltzmann ait été appliquée avec succès à la description de nombreux phénomènes physiques, les idées de Boltzmann se sont heurtées à de violentes objections, de la part à la fois de physiciens et de mathématiciens. Ces objections ont été formulées sous la forme de deux paradoxes, le *paradoxe du renversement du temps* (ou *paradoxe de Loschmidt*) et le *paradoxe de la récurrence* (ou *paradoxe de Zermelo*).

Ces paradoxes sont tous les deux énoncés à partir d'une formulation insuffisamment précise du théorème  $H$ , selon laquelle la dérivée  $dH/dt$  serait négative ou nulle à tout instant<sup>1</sup>.

### 2. Paradoxe du renversement du temps

#### 2.1. L'argumentation de Loschmidt

Le paradoxe du renversement du temps consiste en des arguments développés tout d'abord par W. Thomson (Lord Kelvin) en 1874, puis présentés par J. Loschmidt en 1876 comme constituant une objection à l'équation de Boltzmann.

Ces arguments peuvent être résumés de la façon suivante. Les équations microscopiques du mouvement sont invariantes par renversement du temps. En 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 état du gaz avec certaines vitesses moléculaires, il existe au même instant un autre état possible du gaz

---

<sup>1</sup> 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 est que la distribution  $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$  soit une distribution de Maxwell-Boltzmann (d'équilibre local ou d'équilibre global).

dans lequel les molécules ont les mêmes positions et des vitesses opposées. L'évolution de ce second état vers le passé est identique à l'évolution du premier vers le futur. Donc, si la fonction  $H(t)$  décroît dans le premier cas, elle doit nécessairement croître dans le second, ce qui, selon Loschmidt, contredirait le théorème  $H$ .

## 2.2. La réponse de Boltzmann

Boltzmann a répondu à l'objection de Loschmidt en mettant en lumière le rôle des conditions initiales, ainsi que la nature statistique de la fonctionnelle  $H(t)$ . Pour certaines conditions initiales tout à fait particulières<sup>2</sup>,  $H(t)$  peut en effet croître au cours du temps. Mais il y a infiniment plus d'états initiaux à partir desquels  $H(t)$  décroît. 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. On observe qu'en effet, pour un gaz initialement hors d'équilibre, cette fonction décroît en moyenne, mais qu'il existe des fluctuations par rapport à ce comportement moyen.

## 3. Paradoxe de la récurrence

### 3.1. L'argumentation de Zermelo

Le paradoxe de Zermelo est fondé sur un théorème de mécanique classique établi par H. Poincaré en 1889, 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 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)?

---

<sup>2</sup> De telles conditions initiales, extrêmement peu probables, peuvent par exemple être obtenues en renversant toutes les vitesses des molécules dans un état d'équilibre atteint par une évolution du gaz à partir d'un état hors d'équilibre.

### 3.2. La réponse de Boltzmann

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 approximative montre que la durée d'un cycle de Poincaré d'un système de  $N$  particules 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  $10^{10^{23}}$  (s, ou toute autre unité de temps). Un tel temps 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. BALIAN, *From microphysics to macrophysics*, Vol. 1, Springer-Verlag, Berlin, 1991 ; Vol. 2, Springer-Verlag, Berlin, 1992.
- 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 ; 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.
- K. HUANG, *Statistical mechanics*, Wiley, New York, second edition, 1987.
- R. ZWANZIG, *Nonequilibrium statistical mechanics*, Oxford University Press, Oxford, 2001.

## Références

- J. LOSCHMIDT, Über den Zustand des Wärmegleichgewichtes eines Systems von Körpern mit Rücksicht auf die Schwerkraft, *Wiener Berichte* **73**, 139 (1876).
- L. BOLTZMANN, Über die Beziehung eines allgemeinen mechanischen Satzes zum zweiten Hauptsatze der Wärmetheorie, *Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften*, Wien II, **75**, 67 (1877).
- H. POINCARÉ, Sur le problème des trois corps et les équations de la dynamique, *Acta Mathematica* **13**, 1 (1890).
- E. ZERMELO, Über einen Satz der Dynamik und die mechanische Wärmetheorie, *Wiedemanns Annalen* **57**, 485 (1896).
- L. BOLTZMANN, Entgegnung auf die wärmetheoretischen Betrachtungen des Hrn. E. Zermelo, *Wiedemanns Annalen* **57**, 773 (1896).
- J. BRICMONT, Science of chaos or chaos in science?, *Physica Mag.* **17**, 159 (1995).
- J. LEBOWITZ, Microscopic origin of irreversible macroscopic behaviour, *Physica A* **263**, 516 (1998).



# Chapitre 6

## Coefficients de transport

La résolution des équations cinétiques constitue un problème délicat. Les principales difficultés techniques proviennent de la forme compliquée de l'intégrale de collision. Cela est particulièrement apparent dans le cas de l'équation de Boltzmann des gaz classiques dilués, dans laquelle l'intégrale de collision est quadratique par rapport à la fonction de distribution. Même l'équation cinétique du gaz de Lorentz, qui possède une intégrale de collision linéaire, ne peut généralement pas être résolue de manière simple.

Aussi est-on amené à mettre en œuvre des méthodes de résolution approchées. L'une des procédures les plus couramment utilisées est fondée sur l'approximation du temps de relaxation, qui permet d'avoir à résoudre, au lieu d'une équation intégro-différentielle (le cas échéant non linéaire), une équation aux dérivées partielles linéaire. L'approximation du temps de relaxation repose sur l'idée selon laquelle l'effet principal des collisions est de produire une relaxation de la distribution vers une distribution d'équilibre local, en un temps de l'ordre du temps de collision. Lorsque les amplitudes des forces extérieures ou des gradients appliqués ne sont pas trop importantes, la solution de l'équation cinétique s'écarte relativement peu de la distribution d'équilibre local vers laquelle les collisions l'entraînent. Il est alors possible de résoudre l'équation cinétique au premier ordre en perturbations.

Cette méthode de résolution repose donc sur deux linéarisations successives, l'approximation du temps de relaxation (qui entraîne une linéarisation par rapport à la fonction de distribution), et la linéarisation par rapport aux perturbations. Elle permet d'obtenir une expression analytique explicite de la solution de l'équation cinétique. En utilisant cette solution, on peut justifier d'un point de vue microscopique les lois phénoménologiques linéaires du transport et calculer les coefficients de transport qui y figurent. Dans ce chapitre, on applique cette procédure à la détermination de la conductivité électrique et du coefficient de diffusion d'un gaz de Lorentz.

## 1. Approximation du temps de relaxation

L'équation de Boltzmann et l'équation cinétique du gaz de Lorentz pour la fonction de distribution à une particule  $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$  sont l'une comme l'autre de la forme :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}}, \quad (1.1)$$

où le terme  $(\partial f / \partial t)_{\text{coll}}$  représente l'effet des collisions sur l'évolution de la fonction de distribution<sup>1</sup>. Au vu des résultats qu'elles permettent d'obtenir, les équations cinétiques de la forme (1.1) sont appelées aussi *équations de transport*.

L'intégrale de collision de l'équation de Boltzmann est quadratique par rapport à la fonction de distribution (ce qui traduit l'existence de collisions binaires au sein du gaz) :

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = \int d\mathbf{p}_1 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| [f(\mathbf{r}, \mathbf{p}', t) f(\mathbf{r}, \mathbf{p}'_1, t) - f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t)]. \quad (1.2)$$

Dans le cas du gaz de Lorentz, l'intégrale de collision est linéaire par rapport à la fonction de distribution (ce qui correspond au fait que les diffuseurs sont fixes et extérieurs au système des particules) :

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = n_i |\mathbf{v}| \int d\Omega' \sigma(\mathbf{p}|\mathbf{p}') [f(\mathbf{r}, \mathbf{p}', t) - f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)]. \quad (1.3)$$

Parmi les méthodes de résolution approchées des équations de la forme (1.1), l'une des plus simples et des plus couramment utilisées fait appel à l'*approximation du temps de relaxation*. Cette approximation est fondée sur l'idée physique selon laquelle l'effet principal des collisions décrites par le terme  $(\partial f / \partial t)_{\text{coll}}$  est de faire relaxer la fonction de distribution vers une distribution d'équilibre local  $f^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$  appropriée à la physique du problème.

### 1.1. Les distributions d'équilibre local

La forme des distributions d'équilibre local dépend des invariants collisionnels.

- *Gaz classique avec des collisions binaires*

Dans le cas d'un tel gaz, les invariants collisionnels indépendants sont la masse, la quantité de mouvement et l'énergie cinétique.

---

<sup>1</sup> Une autre équation d'évolution de la fonction de distribution à une particule, ne possédant pas de terme de collision et appropriée au cas des plasmas, l'équation de Vlasov, sera étudiée dans le complément 6.A.

Les distributions d'équilibre local, qui annulent l'intégrale de collision, sont donc des distributions de Maxwell-Boltzmann caractérisées par la densité locale  $n(\mathbf{r}, t)$ , la vitesse moyenne locale  $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$  et la température locale  $T(\mathbf{r}, t)$ , fonctions lentement variables de  $\mathbf{r}$  et de  $t$  :

$$f^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = n(\mathbf{r}, t) [2\pi mkT(\mathbf{r}, t)]^{-3/2} \exp\left[-\frac{|\mathbf{p} - m\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)|^2}{2mkT(\mathbf{r}, t)}\right]. \quad (1.4)$$

Dans la formule (1.4),  $m$  désigne la masse de l'une des molécules du gaz.

• *Gaz de Lorentz*

Dans le cas du gaz de Lorentz, la quantité de mouvement n'est pas un invariant collisionnel (seul son module l'est).

L'intégrale de collision s'annule pour des distributions de Maxwell-Boltzmann locales sans paramètre de vitesse moyenne<sup>2</sup> ( $\mathbf{u} = 0$ ) :

$$f^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = n(\mathbf{r}, t) [2\pi mkT(\mathbf{r}, t)]^{-3/2} \exp\left[-\frac{p^2}{2mkT(\mathbf{r}, t)}\right]. \quad (1.5)$$

## 1.2. L'équation de transport dans l'approximation du temps de relaxation

Il convient, dans chaque situation physique spécifique, de commencer par déterminer les paramètres de la distribution d'équilibre local pertinente. Cette distribution  $f^{(0)}$  particulière une fois définie, on écrit le terme de collision de l'équation (1.1) sous la forme approchée<sup>3</sup>  $-(f - f^{(0)})/\tau(\mathbf{v})$ , où  $\tau(\mathbf{v})$  est un temps de relaxation microscopique vers l'équilibre local. L'équation (1.1) prend alors la forme d'une équation aux dérivées partielles linéaire :

$$\boxed{\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau(\mathbf{v})}.} \quad (1.6)$$

L'équation de transport (1.6) est désignée sous le nom générique d'*équation de Boltzmann dans l'approximation du temps de relaxation*. Elle peut être

<sup>2</sup> L'intégrale de collision du modèle de Lorentz s'annule même, plus généralement, pour toute distribution locale fonction du module de la quantité de mouvement. La thermalisation du gaz exige en effet un échange d'énergie des particules avec les diffuseurs, ce que le modèle de Lorentz ne prend pas en compte.

<sup>3</sup> Toutefois, les intégrales de collision (1.2) et (1.3) s'annulent pour toute distribution d'équilibre local (par définition même d'une distribution d'équilibre local), tandis que la forme approchée  $-(f - f^{(0)})/\tau(\mathbf{v})$  du terme de collision ne s'annule que pour la distribution d'équilibre locale particulière  $f^{(0)}$  considérée.

appliquée à un gaz de molécules effectuant des collisions binaires<sup>4</sup>, ou à un gaz de particules effectuant des collisions sur des centres diffuseurs fixes (gaz de Lorentz).

La suite de ce chapitre est consacrée à la détermination de coefficients de transport à partir de l'équation (1.6). D'autres applications de cette équation seront mises en œuvre à propos de la théorie semi-classique du transport électronique dans les solides<sup>5</sup> (dans ce contexte, la dépendance en vecteur d'onde ou en énergie du temps de relaxation est liée au détail des mécanismes des collisions électroniques<sup>6</sup>).

## 2. Linéarisation par rapport aux perturbations extérieures

La distribution d'équilibre local  $f^{(0)}$  intervenant au second membre de l'équation (1.6) n'est pas elle-même solution de cette équation, car elle n'en annule pas le premier membre. Toutefois, si les amplitudes des forces extérieures ou des gradients appliqués ne sont pas trop grandes,  $f$  reste proche de  $f^{(0)}$  à tout instant. Les écarts à l'équilibre local restant petits, on recherche  $f$  sous la forme :

$$f \simeq f^{(0)} + f^{(1)}, \quad f^{(1)} \ll f^{(0)}. \quad (2.1)$$

Le terme de collision au second membre de l'équation (1.6) s'écrit alors simplement  $-f^{(1)}/\tau(\mathbf{v})$ . Quant au premier membre, on le calcule de manière approchée en tenant compte de l'hypothèse  $f^{(1)} \ll f^{(0)}$  et en ne conservant que les termes d'ordre le plus bas par rapport aux perturbations qui font s'écarter le système de l'équilibre local décrit par  $f^{(0)}$ . On résout ainsi l'équation (1.6) au premier ordre en perturbations<sup>7</sup>.

Dans ce chapitre, nous illustrerons cette procédure générale en l'appliquant à un gaz de Lorentz soumis à un gradient de température et à un gradient de potentiel chimique. On obtient ainsi des expressions microscopiques des coefficients cinétiques et des coefficients de transport mis en jeu. Chacun des coefficients de transport peut aussi être calculé plus directement à partir de la solution de l'équation de Boltzmann en présence seulement de la force extérieure ou du gradient appliqué approprié. À titre d'exemple, nous montrerons comment l'on retrouve de cette manière la conductivité électrique et le coefficient de diffusion.

<sup>4</sup> Voir le chapitre 7.

<sup>5</sup> La théorie semi-classique du transport électronique, dite *théorie de Bloch-Boltzmann*, sera exposée au chapitre 8.

<sup>6</sup> Voir le complément 8.A.

<sup>7</sup> La linéarisation par rapport aux perturbations (appelée quelquefois *seconde linéarisation* de l'équation de Boltzmann) ne doit pas être confondue avec la linéarisation par rapport à  $f$  résultant de l'approximation du temps de relaxation (*première linéarisation*).

### 3. Coefficients cinétiques

On considère un gaz de Lorentz soumis à un gradient de température et à un gradient de potentiel chimique. Il n'y a pas de force extérieure appliquée. La température locale et le potentiel chimique local, indépendants du temps, sont notés respectivement  $T(\mathbf{r})$  et  $\mu(\mathbf{r})$ . Le potentiel chimique local est une fonction de la densité locale  $n(\mathbf{r})$  et de la température locale :

$$\exp\left[\frac{\mu(\mathbf{r})}{kT(\mathbf{r})}\right] = h^3 n(\mathbf{r}) [2\pi m k T(\mathbf{r})]^{-3/2}. \quad (3.1)$$

#### 3.1. Équation de Boltzmann

Dans ce contexte, la distribution d'équilibre local pertinente est la distribution de Maxwell-Boltzmann caractérisée par  $n(\mathbf{r})$  et  $T(\mathbf{r})$  :

$$f^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = n(\mathbf{r}) [2\pi m k T(\mathbf{r})]^{-3/2} \exp\left[-\frac{\epsilon}{kT(\mathbf{r})}\right], \quad \epsilon = \frac{p^2}{2m}. \quad (3.2)$$

On peut aussi l'écrire sous forme grand canonique :

$$f^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = h^{-3} \exp\left[-\frac{\epsilon - \mu(\mathbf{r})}{kT(\mathbf{r})}\right]. \quad (3.3)$$

Comme il n'y a pas de force extérieure appliquée, l'équation de Boltzmann (1.6) s'écrit :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau(\mathbf{v})}. \quad (3.4)$$

#### 3.2. Fonction de distribution au premier ordre

Lorsque les gradients appliqués sont faibles, on s'attend à ce que la solution  $f$  de l'équation (3.4) diffère peu de  $f^{(0)}$ . On écrit donc  $f$  sous la forme (2.1) et l'on recherche  $f^{(1)}$  au moyen d'un développement au premier ordre de l'équation (3.4). À l'ordre le plus bas, on obtient l'équation :

$$\frac{\partial f^{(0)}}{\partial t} = 0, \quad (3.5)$$

qui est effectivement vérifiée par la distribution  $f^{(0)}$  choisie (formules (3.2) ou (3.3)), puisque  $T(\mathbf{r})$  et  $\mu(\mathbf{r})$  sont indépendants du temps. À l'ordre suivant, on obtient une équation aux dérivées partielles linéaire pour  $f^{(1)}$ ,

$$\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f^{(0)} = -\frac{f^{(1)}}{\tau(\mathbf{v})}, \quad (3.6)$$

dont la solution stationnaire est :

$$f^{(1)} = -\tau(\mathbf{v})\mathbf{v}\cdot\nabla_{\mathbf{r}}f^{(0)}. \quad (3.7)$$

### 3.3. Flux de particules et flux d'énergie

Le flux de particules et le flux d'énergie s'obtiennent à partir de  $f$  via les intégrales :

$$\begin{cases} \mathbf{J}_N = \int f\mathbf{v} d\mathbf{p} \\ \mathbf{J}_E = \int f\mathbf{v}\epsilon d\mathbf{p}. \end{cases} \quad (3.8)$$

La distribution  $f^{(0)}$  ne contribue pas aux flux (les intégrales correspondantes sont nulles par symétrie). Pour déterminer la contribution de  $f^{(1)}$ , dont l'expression fait intervenir le produit scalaire  $\mathbf{v}\cdot\nabla_{\mathbf{r}}f^{(0)}$  (formule (3.7)), on utilise la relation<sup>8</sup> (déduite de l'expression (3.3) de  $f^{(0)}$ ) :

$$\nabla_{\mathbf{r}}f^{(0)} = -\frac{1}{k}f^{(0)}\left[\nabla\left(-\frac{\mu}{T}\right) + \epsilon\nabla\left(\frac{1}{T}\right)\right]. \quad (3.9)$$

On obtient ainsi les formules :

$$\begin{cases} \mathbf{J}_N = \frac{1}{3k} \int \tau(\mathbf{v})v^2 f^{(0)} \left[ \nabla\left(-\frac{\mu}{T}\right) + \epsilon\nabla\left(\frac{1}{T}\right) \right] d\mathbf{p} \\ \mathbf{J}_E = \frac{1}{3k} \int \tau(\mathbf{v})v^2 \epsilon f^{(0)} \left[ \nabla\left(-\frac{\mu}{T}\right) + \epsilon\nabla\left(\frac{1}{T}\right) \right] d\mathbf{p}, \end{cases} \quad (3.10)$$

qui expriment la réponse linéaire du flux de particules et du flux d'énergie aux affinités  $\nabla(-\mu/T)$  et  $\nabla(1/T)$ .

### 3.4. Coefficients cinétiques

Les relations de réponse linéaire (3.10) sont de la forme générale :

$$\begin{cases} \mathbf{J}_N = L_{NN}\nabla\left(-\frac{\mu}{T}\right) + L_{NE}\nabla\left(\frac{1}{T}\right) \\ \mathbf{J}_E = L_{EN}\nabla\left(-\frac{\mu}{T}\right) + L_{EE}\nabla\left(\frac{1}{T}\right). \end{cases} \quad (3.11)$$

<sup>8</sup> Aucune ambiguïté n'existant en ce qui les concerne, les gradients spatiaux des quantités  $1/T$  et  $-\mu/T$  sont désignés simplement par  $\nabla(1/T)$  et  $\nabla(-\mu/T)$  (et non par  $\nabla_{\mathbf{r}}(1/T)$  et  $\nabla_{\mathbf{r}}(-\mu/T)$ ).

Les coefficients cinétiques intervenant dans les formules (3.11) ont pour expressions<sup>9</sup> :

$$\left\{ \begin{array}{l} L_{NN} = \frac{1}{3k} \int \tau(\mathbf{v}) v^2 f^{(0)} d\mathbf{p} \\ L_{EN} = L_{NE} = \frac{1}{3k} \int \tau(\mathbf{v}) v^2 \epsilon f^{(0)} d\mathbf{p} \\ L_{EE} = \frac{1}{3k} \int \tau(\mathbf{v}) v^2 \epsilon^2 f^{(0)} d\mathbf{p}. \end{array} \right. \quad (3.12)$$

La relation de symétrie d'Onsager  $L_{EN} = L_{NE}$  est *de facto* vérifiée.

Pour effectuer le calcul des intégrales intervenant dans les formules (3.12), il est nécessaire de connaître la loi  $\tau(\mathbf{v})$ . Nous supposons pour simplifier que le temps de relaxation est indépendant de la vitesse :  $\tau(\mathbf{v}) = \tau$ . En écrivant  $f^{(0)}$  sous sa forme (3.2), on montre que les coefficients cinétiques s'expriment alors à l'aide d'intégrales gaussiennes<sup>10</sup>. Tous calculs faits, on obtient pour les coefficients cinétiques les expressions microscopiques suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} L_{NN} = \frac{n\tau T}{m} \\ L_{EN} = L_{NE} = \frac{5}{2} \frac{n\tau}{m} kT^2 \\ L_{EE} = \frac{35}{4} \frac{n\tau}{m} k^2 T^3. \end{array} \right. \quad (3.13)$$

### 3.5. Coefficients de transport

On peut déduire des formules (3.13) les expressions microscopiques des coefficients de transport intervenant dans les lois linéaires phénoménologiques.

- *Conductivité électrique*

De la relation :

$$\sigma = \frac{q^2}{T} L_{NN}, \quad (3.14)$$

<sup>9</sup> Étant donnée l'isotropie du milieu, les coefficients cinétiques sont des scalaires.

<sup>10</sup> Lorsque le temps de relaxation est indépendant de la vitesse, les expressions de  $L_{NN}$ ,  $L_{EN} = L_{NE}$  et  $L_{EE}$  font intervenir respectivement les intégrales  $I_n = \int_0^\infty dv v^n e^{-mv^2/2kT}$  avec  $n = 4$ ,  $n = 6$  et  $n = 8$ . Pour les calculer, on effectue le changement de variable  $v = x(2kT/m)^{1/2}$  et l'on utilise la formule :

$$\int_0^\infty e^{-x^2} x^{2\alpha-1} dx = \frac{\Gamma(\alpha)}{2}, \quad \alpha > 0,$$

où  $\Gamma$  désigne la fonction gamma d'Euler. Il vient :

$$I_4 = \frac{1.3}{2^3} \pi^{1/2} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{5/2}, \quad I_6 = \frac{1.3.5}{2^4} \pi^{1/2} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{7/2}, \quad I_8 = \frac{1.3.5.7}{2^5} \pi^{1/2} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{9/2}.$$

on déduit la conductivité électrique d'un gaz de Lorentz de particules de charge  $q$  :

$$\sigma = \frac{nq^2\tau}{m}. \quad (3.15)$$

- *Coefficient de diffusion*

De même, la relation :

$$D = \frac{1}{T} \left. \frac{\partial \mu}{\partial n} \right|_T L_{NN} \quad (3.16)$$

fournit l'expression du coefficient de diffusion du gaz de Lorentz :

$$D = \frac{kT\tau}{m}. \quad (3.17)$$

- *Conductivité thermique*

Le nombre de particules du gaz est conservé. La formule reliant la conductivité thermique aux coefficients cinétiques est donc :

$$\kappa = \frac{1}{T^2} \frac{L_{EE}L_{NN} - L_{NE}L_{EN}}{L_{NN}}. \quad (3.18)$$

À partir des formules (3.13), on obtient l'expression de la conductivité thermique du gaz de Lorentz :

$$\kappa = \frac{5}{2} \frac{nk^2T\tau}{m}. \quad (3.19)$$

Nous allons maintenant revenir sur la conductivité électrique et le coefficient de diffusion, que nous calculerons en recherchant directement la solution de l'équation de Boltzmann (1.6) en présence, soit d'un champ électrique, soit d'un gradient de densité.

## 4. Conductivité électrique

On considère un gaz de particules de masse  $m$  et de charge  $q$  en présence d'un champ électrique appliqué  $\mathbf{E}$  uniforme dans l'espace et constant dans le temps. Le milieu est supposé macroscopiquement neutre (la densité  $n$  des particules est donc uniforme), et à température  $T$  uniforme.

Les particules considérées sont classiques. Il peut s'agir par exemple d'électrons dans un semi-conducteur non dégénéré. Les électrons sont diffusés principalement *via* leurs collisions sur des impuretés ou d'autres types de défauts. Les diffuseurs fixes sont extérieurs au système des particules. Celui-ci peut donc être traité comme un gaz de Lorentz (dans la mesure où les collisions

des particules entre elles peuvent être négligées par rapport à leurs collisions sur les centres diffuseurs).

#### 4.1. Modèle de Drude

Lorsque le temps de relaxation ne dépend pas de la vitesse, il n'est pas réellement nécessaire de recourir à l'équation de Boltzmann pour calculer la conductivité électrique. Il suffit en effet d'écrire l'équation d'évolution de la vitesse moyenne des particules chargées en présence du champ électrique, en prenant en compte la relaxation sous la forme d'un terme de type « frottement fluide », proportionnel à la vitesse moyenne :

$$m \frac{d\langle \mathbf{v} \rangle}{dt} + m \frac{\langle \mathbf{v} \rangle}{\tau} = q \mathbf{E}. \quad (4.1)$$

On en déduit la vitesse moyenne en régime stationnaire :

$$\langle \mathbf{v} \rangle = \frac{q\tau}{m} \mathbf{E}. \quad (4.2)$$

Ce modèle, proposé par P. Drude en 1900, a fourni historiquement la base de la première théorie du transport électronique dans les métaux<sup>11</sup>. La mobilité de dérive  $\mu_D$  du modèle de Drude est :

$$\mu_D = \frac{q\tau}{m}. \quad (4.3)$$

On retrouve ainsi très simplement pour la conductivité  $\sigma = nq\mu_D$  l'expression (3.15), appelée *formule de Drude-Lorentz* :

$$\sigma = \frac{nq^2\tau}{m}. \quad (4.4)$$

#### 4.2. Équation de Boltzmann

L'équation de Boltzmann (1.6) permet d'envisager des situations plus complexes que ne le fait le modèle de Drude, dans lequel on s'intéresse simplement à l'évolution de la vitesse moyenne. En effet, l'équation de Boltzmann autorise la prise en compte de la dépendance du temps de relaxation par rapport à la vitesse. Toutefois, pour simplifier les calculs, nous traiterons ici l'équation de Boltzmann avec l'hypothèse  $\tau(\mathbf{v}) = \tau$ .

<sup>11</sup> Toutefois, pour décrire convenablement le transport électronique dans les métaux, il est nécessaire de tenir compte du caractère quantique du gaz d'électrons et de la structure de bandes du métal (voir le chapitre 8).

La densité des porteurs et la température étant uniformes, la distribution d'équilibre local  $f^{(0)}$  pertinente est la distribution de Maxwell-Boltzmann caractérisée par la densité  $n$  et la température  $T$ . Cette distribution n'est autre que la distribution d'équilibre thermodynamique  $f_0(\mathbf{p})$  :

$$f_0(\mathbf{p}) = n(2\pi mkT)^{-3/2} \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right). \quad (4.5)$$

L'équation de Boltzmann (1.6) s'écrit, compte tenu de l'hypothèse  $\tau(\mathbf{v}) = \tau$  :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + q\mathbf{E} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau}. \quad (4.6)$$

### 4.3. Fonction de distribution au premier ordre

Lorsque le champ électrique appliqué est faible, on écrit la solution  $f$  de l'équation (4.6) sous la forme (2.1). On la recherche au moyen d'un développement en perturbations. À l'ordre le plus bas, on obtient l'équation :

$$\frac{\partial f^{(0)}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f^{(0)} = 0. \quad (4.7)$$

L'équation (4.7) est effectivement vérifiée par la distribution (4.5), puisque la densité et la température sont uniformes et constantes. À l'ordre suivant, on obtient une équation aux dérivées partielles linéaire pour  $f^{(1)}$ ,

$$\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f^{(1)} + q\mathbf{E} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f_0 = -\frac{f^{(1)}}{\tau}, \quad (4.8)$$

dont la solution uniforme et stationnaire est :

$$f^{(1)} = -q\tau \mathbf{E} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f_0. \quad (4.9)$$

### 4.4. Loi d'Ohm. Calcul de $\sigma$

À partir de l'expression de la densité de courant,

$$\mathbf{J} = q \int f \mathbf{v} d\mathbf{p}, \quad (4.10)$$

on obtient :

$$\mathbf{J} = q \int f_0 \mathbf{v} d\mathbf{p} - q^2 \tau \int \mathbf{v} (\mathbf{E} \cdot \nabla_{\mathbf{p}}) f_0 d\mathbf{p}. \quad (4.11)$$

Le premier terme de l'expression (4.11) de  $\mathbf{J}$  est nul par symétrie (il n'y a pas de courant à l'équilibre). Quant au second terme, il se calcule à l'aide de la formule :

$$\nabla_{\mathbf{p}} f_0 = -\frac{1}{kT} \mathbf{v} f_0. \quad (4.12)$$

On a donc :

$$\mathbf{J} = \frac{q^2 \tau}{kT} \int \mathbf{v}(\mathbf{v} \cdot \mathbf{E}) f_0 d\mathbf{p}. \quad (4.13)$$

La formule (4.13) s'identifie avec la loi d'Ohm  $\mathbf{J} = \underline{\sigma} \cdot \mathbf{E}$ . Le tenseur de conductivité  $\underline{\sigma}$  est ici proportionnel à la matrice unité :  $\sigma_{\alpha\beta} = \sigma \delta_{\alpha\beta}$ . La conductivité électrique  $\sigma$  est donnée par :

$$\sigma = \frac{nq^2 \tau}{kT} \langle v_\alpha^2 \rangle, \quad (4.14)$$

soit, à l'aide de la relation d'équipartition  $\langle v_\alpha^2 \rangle = kT/m$  :

$$\boxed{\sigma = \frac{nq^2 \tau}{m}}. \quad (4.15)$$

La formule (4.15), obtenue à partir de l'équation de Boltzmann dans le cas où le temps de relaxation ne dépend pas de la vitesse, est identique à la formule de Drude-Lorentz (4.4). Le calcul de la conductivité via l'équation de Boltzmann présente toutefois l'avantage de pouvoir être généralisé à d'autres lois  $\tau(\mathbf{v})$ .

## 5. Coefficient de diffusion

De la même manière, on cherche ici à établir directement une expression microscopique du coefficient de diffusion d'un gaz de Lorentz<sup>12</sup>.

On considère un gaz de Lorentz à température  $T$  uniforme, dans lequel on maintient un gradient de densité. On suppose qu'il n'existe pas de force extérieure appliquée.

### 5.1. Équation de Boltzmann

La température étant uniforme, la distribution d'équilibre local  $f^{(0)}$  pertinente est la distribution de Maxwell-Boltzmann caractérisée par la densité locale  $n(\mathbf{r})$  et la température  $T$  :

$$f^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = n(\mathbf{r})(2\pi mkT)^{-3/2} \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right). \quad (5.1)$$

---

<sup>12</sup> Le calcul qui suit s'applique également au coefficient de diffusion d'un gaz parfait classique de molécules effectuant des collisions binaires. Il s'agit alors du *coefficient de self-diffusion*, c'est-à-dire du coefficient de diffusion de molécules reconnaissables données, que l'on désigne quelquefois sous le nom de *particules marquées*, au sein d'un gaz constitué de molécules identiques, sauf par le marquage, à celles que l'on étudie. Les particules marquées sont proportionnellement en petit nombre. On néglige donc les collisions qu'elles effectuent entre elles. L'équation de Boltzmann (1.6) concerne dans ce cas la fonction de distribution des particules marquées.

L'équation de Boltzmann (1.6) s'écrit, avec l'hypothèse  $\tau(\mathbf{v}) = \tau$  :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau}. \quad (5.2)$$

### 5.2. Fonction de distribution au premier ordre

Lorsque le gradient de densité est faible, on écrit la solution  $f$  de l'équation (5.2) sous la forme (2.1). On la recherche au moyen d'un développement en perturbations. À l'ordre le plus bas, on obtient l'équation :

$$\frac{\partial f^{(0)}}{\partial t} = 0. \quad (5.3)$$

L'équation (5.3) est effectivement vérifiée par la distribution (5.1), puisque la densité locale et la température sont indépendantes du temps. À l'ordre suivant, on obtient une équation aux dérivées partielles linéaire pour  $f^{(1)}$ ,

$$\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f^{(0)} = -\frac{f^{(1)}}{\tau}, \quad (5.4)$$

dont la solution stationnaire est :

$$f^{(1)} = -\tau \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f^{(0)}. \quad (5.5)$$

La température étant uniforme,  $f^{(0)}$  ne dépend de  $\mathbf{r}$  que via la densité  $n(\mathbf{r})$ . On a donc<sup>13</sup> :

$$f^{(1)} = -\tau \frac{\partial f^{(0)}}{\partial n} \mathbf{v} \cdot \nabla n. \quad (5.6)$$

### 5.3. Loi de Fick. Calcul de $D$

La densité de courant de particules  $\mathbf{J}_N(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})\langle \mathbf{v} \rangle$  s'exprime à l'aide de  $f$  comme :

$$\mathbf{J}_N(\mathbf{r}) = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \mathbf{v} d\mathbf{p}. \quad (5.7)$$

On obtient :

$$\mathbf{J}_N(\mathbf{r}) = \int f^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \mathbf{v} d\mathbf{p} - \tau \int \mathbf{v} (\mathbf{v} \cdot \nabla n) \frac{\partial f^{(0)}}{\partial n} d\mathbf{p}. \quad (5.8)$$

Le premier terme de l'expression (5.8) de  $\mathbf{J}_N(\mathbf{r})$  est nul par symétrie. Le second terme se calcule à l'aide de la relation :

$$\frac{\partial f^{(0)}}{\partial n} = \frac{f^{(0)}}{n(\mathbf{r})}. \quad (5.9)$$

<sup>13</sup> Aucune confusion n'étant possible, le gradient spatial de densité est désigné simplement par  $\nabla n$  (et non par  $\nabla_{\mathbf{r}} n$ ).

On a donc :

$$\mathbf{J}_N(\mathbf{r}) = -\tau \frac{1}{n(\mathbf{r})} \int \mathbf{v}(\mathbf{v} \cdot \nabla n) f^{(0)} d\mathbf{p}. \quad (5.10)$$

L'équation (5.10) s'identifie avec la loi de Fick  $\mathbf{J}_N = -\underline{D} \cdot \nabla n$ . Le tenseur  $\underline{D}$  est ici proportionnel à la matrice unité :  $D_{\alpha\beta} = D\delta_{\alpha\beta}$ . Le coefficient de diffusion  $D$  est donné par :

$$D = \tau \langle v_\alpha^2 \rangle, \quad (5.11)$$

soit :

$$D = \frac{kT\tau}{m}, \quad (5.12)$$

expression qui coïncide avec la formule (3.17).

En introduisant dans la formule (5.11) la vitesse quadratique moyenne des particules  $v = \langle v^2 \rangle^{1/2}$ , on obtient pour le coefficient de diffusion dans un espace à trois dimensions une expression en termes de  $v$  et du libre parcours moyen défini ici comme  $\ell = v\tau$  :

$$D = \frac{1}{3} v\ell. \quad (5.13)$$

La formule (5.13) présente l'intérêt de mettre en évidence le rôle de la dimensionnalité de l'espace. Dans un espace de dimension  $d$ , on a ainsi :

$$D = \frac{1}{d} v\ell. \quad (5.14)$$

#### 5.4. Relation d'Einstein

Les expressions de la mobilité et du coefficient de diffusion (formules (4.3) et (5.12)) vérifient la relation d'Einstein :

$$\frac{D}{\mu_D} = \frac{kT}{q}. \quad (5.15)$$

Les formules (4.3) et (5.12) font intervenir une quantité microscopique, le temps de collision  $\tau$ , qui a été pris comme estimation du temps de relaxation vers un équilibre local. Ce paramètre n'intervient pas dans la relation d'Einstein (qui, de fait, peut être obtenue dans le cadre macroscopique des relations entre coefficients cinétiques et coefficients de transport).

## Bibliographie

N.W. ASHCROFT and N.D. MERMIN, *Solid state physics*, W.B. Saunders Company, Philadelphia, 1976.

R. BALIAN, *From microphysics to macrophysics*, Vol. 2, Springer-Verlag, Berlin, 1992.

K. HUANG, *Statistical mechanics*, Wiley, New York, second edition, 1987.

H.J. KREUZER, *Nonequilibrium thermodynamics and its statistical foundations*, Clarendon Press, Oxford, 1981.

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.

## Références

P. DRUDE, Zur Elektronentheorie. I, *Annalen der Physik* **1**, 566 (1900) ; Zur Elektronentheorie. II, *Annalen der Physik* **3**, 369 (1900).

# Complément 6.A

## Amortissement de Landau

### 1. Plasma faiblement couplé

On s'intéresse ici à un plasma *faiblement couplé*, ce qui signifie que l'énergie potentielle d'interaction de Coulomb entre deux particules est beaucoup plus petite que leur énergie cinétique. Pour mesurer l'importance des interactions de Coulomb dans un plasma de densité  $n$  en équilibre à la température  $T$ , on introduit le *paramètre de plasma*  $\rho_p$ , défini comme le rapport entre l'énergie coulombienne d'interaction à une distance égale à la distance moyenne  $d \sim n^{-1/3}$  entre les particules<sup>1</sup> et l'énergie thermique :

$$\rho_p = \frac{e^2 n^{1/3}}{kT}. \quad (1.1)$$

Le plasma est considéré comme faiblement couplé lorsque l'on a  $\rho_p \ll 1$ .

Nous nous intéresserons à certaines propriétés liées à la propagation d'ondes électromagnétiques dans un plasma faiblement couplé, supposé classique et non relativiste<sup>2</sup>. Ces propriétés font intervenir des coefficients de transport tels que la conductivité électrique du plasma, que nous déterminerons à l'aide d'équations d'évolution appropriées.

### 2. Les équations de Vlasov pour un plasma sans collisions

On considère un *plasma à deux composantes*, ces deux composantes étant, d'une part, des électrons de charge  $e$ , et, d'autre part, des ions positifs d'un seul type, de charge  $-Ze$ . Pour décrire ce plasma hors d'équilibre, il faut introduire une fonction de distribution pour chacun des deux types de particules. Il est préférable d'utiliser des fonctions de distribution ayant pour arguments des

---

<sup>1</sup> Pour simplifier, on suppose dans cette estimation que toutes les particules du plasma portent une charge de module  $|e|$ .

<sup>2</sup> Pour que les effets quantiques puissent être négligés, il faut que la température du plasma soit beaucoup plus élevée que la température de Fermi des électrons. Le plasma est non relativiste lorsque la condition  $mc^2 \gg kT$  est vérifiée ( $m$  est la masse de l'électron).

grandeurs indépendantes de la jauge. On introduit ainsi les fonctions de distribution des électrons et des ions, notées respectivement  $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$  et  $F(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ .

### 2.1. Évolution des fonctions de distribution

En présence d'un champ électrique  $\mathbf{E}$  et d'un champ magnétique  $\mathbf{H}$ , les fonctions  $f$  et  $F$  obéissent à des équations d'évolution de la forme :

$$\begin{cases} \frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \frac{1}{m} \mathbf{F}_e \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} \\ \frac{\partial F}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} F + \frac{1}{M} \mathbf{F}_i \cdot \nabla_{\mathbf{v}} F = \left( \frac{\partial F}{\partial t} \right)_{\text{coll}} \end{cases} \quad (2.1)$$

Dans les équations (2.1),  $\mathbf{F}_e = e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{H}/c)$  et  $\mathbf{F}_i = -Ze(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{H}/c)$  désignent les forces de Lorentz agissant respectivement sur un électron de masse  $m$  et sur un ion de masse  $M$ , tandis que les termes  $(\partial f/\partial t)_{\text{coll}}$  et  $(\partial F/\partial t)_{\text{coll}}$  décrivent l'influence des « collisions » entre les particules sur l'évolution des fonctions de distribution.

Même en l'absence de champs extérieurs appliqués, des champs  $\mathbf{E}$  et  $\mathbf{H}$  figurent effectivement dans les équations (2.1). En effet, l'interaction coulombienne entre deux particules chargées est une interaction à longue portée, dont la description uniquement en termes de « collision » entre les particules concernées est inadéquate. Il n'existe pas dans un plasma, même faiblement couplé, d'échelles de longueur bien séparées (comme le sont la portée des forces intermoléculaires et la distance moyenne entre les molécules dans un gaz parfait de molécules neutres). L'effet principal des interactions coulombiennes entre les particules du plasma est de créer un champ électrique moyen agissant sur chacune d'entre elles. Cet effet collectif est pris en compte dans les termes d'entraînement au premier membre des équations d'évolution (2.1) : en l'absence de champs extérieurs appliqués, le champ  $\mathbf{E}$  qui y figure est le champ électrique moyen, créé par l'ensemble des particules et agissant sur chacune d'entre elles, et le champ  $\mathbf{H}$  est le champ magnétique associé<sup>3</sup>. Les termes  $(\partial f/\partial t)_{\text{coll}}$  et  $(\partial F/\partial t)_{\text{coll}}$  décrivent des fluctuations par rapport aux effets collectifs moyens des interactions coulombiennes.

Nous nous intéressons ici à des phénomènes pour lesquels ces fluctuations ne jouent pas un rôle déterminant. Ces phénomènes peuvent être décrits par un modèle de *plasma sans collisions*, dans lequel les termes  $(\partial f/\partial t)_{\text{coll}}$  et  $(\partial F/\partial t)_{\text{coll}}$  sont négligés. Les équations d'évolution des fonctions de distribution s'écrivent alors :

$$\begin{cases} \frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \frac{e}{m} (\mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{H}) \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f = 0 \\ \frac{\partial F}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} F - \frac{Ze}{M} (\mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{H}) \cdot \nabla_{\mathbf{v}} F = 0. \end{cases} \quad (2.2)$$

<sup>3</sup> Ces deux champs sont déterminés de façon *self-consistente* à partir des fonctions de distribution elles-mêmes (voir le paragraphe 2.3).

Les équations (2.2) sont invariantes par renversement du temps, c'est-à-dire par le changement  $t \rightarrow -t$  (avec  $\mathbf{H} \rightarrow -\mathbf{H}$ ). Elles ne peuvent pas décrire de processus irréversibles. Ce ne sont donc pas, *stricto sensu*, des équations cinétiques.

## 2.2. Équations de Maxwell

Les équations d'évolution des fonctions de distribution doivent être complétées par les équations de Maxwell. On peut écrire celles-ci de deux manières différentes, selon que l'on considère le plasma comme du vide en présence de charges et de courants libres, ou comme un milieu diélectrique polarisable.

- *Vide en présence de charges et de courants libres*

En présence d'une densité de charge  $\rho$  et d'une densité de courant  $\mathbf{J}$ , les équations de Maxwell s'écrivent :

$$\begin{cases} \nabla \times \mathbf{H} = (1/c)(4\pi\mathbf{J} + \partial\mathbf{E}/\partial t) & \nabla \cdot \mathbf{H} = 0 \\ \nabla \cdot \mathbf{E} = 4\pi\rho & \nabla \times \mathbf{E} = -(1/c)\partial\mathbf{H}/\partial t. \end{cases} \quad (2.3)$$

Dans un champ faible, le courant  $\mathbf{J}$  et le champ  $\mathbf{E}$  sont reliés par la loi d'Ohm  $\mathbf{J} = \underline{\sigma} \cdot \mathbf{E}$ , où  $\underline{\sigma}$  est le tenseur de conductivité électrique du plasma.

- *Milieu diélectrique polarisable*

On peut aussi considérer le plasma comme un milieu diélectrique polarisable sans charges libres ni courants libres. Les équations de Maxwell s'écrivent alors :

$$\begin{cases} \nabla \times \mathbf{H} = (1/c)\partial\mathbf{D}/\partial t & \nabla \cdot \mathbf{H} = 0 \\ \nabla \cdot \mathbf{D} = 0 & \nabla \times \mathbf{E} = -(1/c)\partial\mathbf{H}/\partial t, \end{cases} \quad (2.4)$$

où  $\mathbf{D}$  est le déplacement électrique. En champ faible, la relation entre  $\mathbf{D}$  et  $\mathbf{E}$  est linéaire. On écrit :

$$\mathbf{D} = \underline{\varepsilon} \cdot \mathbf{E}, \quad (2.5)$$

où  $\underline{\varepsilon}$  est le tenseur de permittivité diélectrique du plasma.

Pour une onde électromagnétique plane de vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  et de fréquence angulaire  $\omega$ , pour laquelle :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}, \quad \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{H}_0 e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}, \quad (2.6)$$

l'équivalence entre les deux descriptions du plasma se traduit par la relation suivante<sup>4</sup> entre les tenseurs  $\underline{\varepsilon}(\mathbf{q}, \omega)$  et  $\underline{\sigma}(\mathbf{q}, \omega)$  :

$$\underline{\varepsilon}(\mathbf{q}, \omega) = 1 + i \frac{4\pi}{\omega} \underline{\sigma}(\mathbf{q}, \omega). \quad (2.7)$$

<sup>4</sup> La formule (2.7) se démontre en comparant les expressions de  $\nabla \times \mathbf{H}$  dans les deux descriptions (formules (2.3) et (2.4)).

### 2.3. Densités de charge et de courant

Les densités moyennes de charge et de courant se calculent à l'aide des fonctions de distribution, comme :

$$\begin{cases} \rho = e \int (-ZF + f) dv \\ \mathbf{J} = e \int (-ZF + f) \mathbf{v} dv. \end{cases} \quad (2.8)$$

Les équations d'évolution (2.2), complétées par les équations de Maxwell (formules (2.3) ou (2.4)), et par les équations de définition des densités de charge et de courant (2.8), constituent un système fermé d'équations. Ce système permet en principe de déterminer, à partir des fonctions de distribution initiales, les fonctions de distribution  $f$  et  $F$ , ainsi que les champs  $\mathbf{E}$  et  $\mathbf{H}$ , à tout instant  $t > 0$ . Les champs  $\mathbf{E}$  et  $\mathbf{H}$  sont ainsi obtenus de façon *self-consistente*. Ces équations, dites *équations de Vlasov*, ont été introduites par A.A. Vlasov en 1938.

## 3. Conductivité et permittivité diélectrique d'un plasma sans collisions

Pour simplifier, on suppose désormais que la polarisation diélectrique du plasma ne fait intervenir que les électrons. Les ions sont représentés par un fond continu positif qui ne joue pas de rôle dans la dynamique, et dont l'effet est simplement de maintenir la neutralité électrique globale. Le plasma est alors un *plasma à une composante* décrit par la fonction de distribution électronique  $f$ .

Les équations (2.2) se réduisent dans ce cas à l'équation d'évolution de  $f$  :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \frac{e}{m} (\mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{H}) \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f = 0. \quad (3.1)$$

Les densités de charge et de courant s'écrivent :

$$\begin{cases} \rho = e \int f dv \\ \mathbf{J} = e \int f \mathbf{v} dv. \end{cases} \quad (3.2)$$

On se propose de calculer la conductivité électrique et la permittivité diélectrique de ce plasma. On ne cherche pas à résoudre le problème de la relaxation d'une fluctuation de la distribution électronique, ce qui impliquerait également de déterminer les champs  $\mathbf{E}$  et  $\mathbf{H}$  de façon *self-consistente*. Ceux-ci sont simplement traités ici comme des champs extérieurs.

### 3.1. Linéarisation de l'équation d'évolution

Pour des champs faibles, le système s'écarte peu de l'équilibre. On recherche donc la solution de l'équation (3.1) sous la forme :

$$f \simeq f_0 + f^{(1)}, \quad f^{(1)} \ll f_0, \quad (3.3)$$

où  $f_0(\mathbf{v})$  désigne la distribution d'équilibre, supposée isotrope, et  $f^{(1)}$  une correction du premier ordre. L'équation satisfaite par  $f^{(1)}$  s'écrit :

$$\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f^{(1)} + \frac{e}{m} \mathbf{E} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f_0 = 0. \quad (3.4)$$

Dans l'équation (3.4) figure uniquement le champ électrique, et non le champ magnétique (en effet, dans le terme où apparaît explicitement le champ magnétique, la fonction de distribution  $f_0$  ne joue aucun rôle<sup>5</sup>).

On suppose que le champ électrique est celui d'une onde plane de fréquence angulaire  $\omega$  et de vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  (formule (2.6)), et l'on recherche une solution de l'équation (3.4) qui varie de la même manière. Pour des raisons qui apparaîtront plus clairement dans la suite<sup>6</sup>, il convient d'attribuer à la fréquence angulaire  $\omega$  une partie imaginaire finie  $\epsilon > 0$  et de passer à la limite  $\epsilon \rightarrow 0^+$  à la fin des calculs. L'équation satisfaite par  $f^{(1)}$  est, dans ce régime :

$$i(\omega + i\epsilon - \mathbf{q} \cdot \mathbf{v}) f^{(1)} = \frac{e}{m} \mathbf{E} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f_0. \quad (3.5)$$

On en déduit :

$$f^{(1)} = -i \frac{e}{m} \frac{\mathbf{E} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f_0}{\omega + i\epsilon - \mathbf{q} \cdot \mathbf{v}}. \quad (3.6)$$

### 3.2. Densité de courant. Conductivité électrique

La distribution d'équilibre étant isotrope, la direction de  $\mathbf{q}$  est *a priori* la seule direction privilégiée du système. Nous choisirons l'axe  $Oz$  parallèle à  $\mathbf{q}$ .

Dans le plasma à l'équilibre, la densité de charge électronique est compensée en chaque point par la densité de charge ionique, et la densité de courant est nulle. Dans le plasma perturbé par le champ électrique, les densités de charge et de courant au premier ordre en perturbations sont respectivement données par les intégrales :

$$\rho = e \int f^{(1)} d\mathbf{v} \quad (3.7)$$

<sup>5</sup> La distribution  $f_0$  dépendant uniquement de  $|\mathbf{v}|$ ,  $\nabla_{\mathbf{v}} f_0$  est parallèle à  $\mathbf{v}$ . Le terme en produit mixte  $(\mathbf{v} \times \mathbf{H}) \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f_0$  est donc nul.

<sup>6</sup> Voir à ce sujet le chapitre 12.

et :

$$\mathbf{J} = e \int f^{(1)} \mathbf{v} \, d\mathbf{v}. \quad (3.8)$$

En utilisant l'expression (3.6) de  $f^{(1)}$ , on obtient<sup>7</sup> :

$$\rho = -i \frac{e^2}{m} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int \frac{\mathbf{E} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f_0}{\omega + i\epsilon - qv_z} \, d\mathbf{v} \quad (3.9)$$

et :

$$\mathbf{J} = -i \frac{e^2}{m} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int \frac{(\mathbf{E} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f_0) \mathbf{v}}{\omega + i\epsilon - qv_z} \, d\mathbf{v}. \quad (3.10)$$

La formule (3.10) montre que le tenseur de conductivité est diagonal. Il possède deux composantes transverses identiques  $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_T$  et une composante longitudinale  $\sigma_{zz} = \sigma_L$ . Autrement dit, lorsque  $\mathbf{E}$  est perpendiculaire à  $\mathbf{q}$  (resp. parallèle à  $\mathbf{q}$ ), la relation entre  $\mathbf{J}$  et  $\mathbf{E}$  se réduit à  $\mathbf{J} = \sigma_T \mathbf{E}$  (resp.  $\mathbf{J} = \sigma_L \mathbf{E}$ ). La dépendance par rapport à  $\mathbf{q}$  et  $\omega$  des quantités  $\sigma_T$  et  $\sigma_L$  traduit le caractère non local et retardé de la réponse du plasma.

- *Conductivité transverse*

On a :

$$\sigma_T(\mathbf{q}, \omega) = -i \frac{e^2}{m} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int \frac{v_x \frac{\partial f_0}{\partial v_x}}{\omega + i\epsilon - qv_z} \, d\mathbf{v}. \quad (3.11)$$

- *Conductivité longitudinale*

Elle est donnée par :

$$\sigma_L(\mathbf{q}, \omega) = -i \frac{e^2}{m} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int \frac{v_z \frac{\partial f_0}{\partial v_z}}{\omega + i\epsilon - qv_z} \, d\mathbf{v}. \quad (3.12)$$

### 3.3. Permittivité diélectrique

Le tenseur de permittivité diélectrique possède deux composantes transverses  $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_T$  et une composante longitudinale  $\varepsilon_{zz} = \varepsilon_L$ , reliées aux composantes correspondantes du tenseur de conductivité par les formules :

$$\varepsilon_T(\mathbf{q}, \omega) = 1 + i \frac{4\pi}{\omega} \sigma_T(\mathbf{q}, \omega) \quad (3.13)$$

et :

$$\varepsilon_L(\mathbf{q}, \omega) = 1 + i \frac{4\pi}{\omega} \sigma_L(\mathbf{q}, \omega). \quad (3.14)$$

---

<sup>7</sup> On a posé  $q = |\mathbf{q}|$ .

**3.4. Ondes transverses. Onde longitudinale**

En éliminant  $\mathbf{H}$  entre les équations de Maxwell (2.3), on obtient la relation :

$$-\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) = \frac{4\pi}{c^2} \underline{\sigma} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2}, \quad (3.15)$$

soit :

$$\mathbf{q} \times (\mathbf{q} \times \mathbf{E}) = -\frac{4\pi}{c^2} \underline{\sigma} i\omega \mathbf{E} - \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{E}, \quad (3.16)$$

ou encore :

$$\mathbf{q} \times (\mathbf{q} \times \mathbf{E}) = -\frac{\omega^2}{c^2} \underline{\varepsilon}(\mathbf{q}, \omega) \mathbf{E}, \quad (3.17)$$

(formule que l'on peut aussi obtenir directement en éliminant  $\mathbf{H}$  entre les équations de Maxwell (2.4)).

Par projection sur les axes  $Ox$ ,  $Oy$  et  $Oz$ , l'équation (3.17) conduit aux équations :

$$\left[ q^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_T(\mathbf{q}, \omega) \right] E_x = 0, \quad \left[ q^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_T(\mathbf{q}, \omega) \right] E_y = 0, \quad (3.18)$$

et :

$$\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_L(\mathbf{q}, \omega) E_z = 0. \quad (3.19)$$

Les équations (3.18) et (3.19) admettent deux familles de solutions entièrement découplées. La première d'entre elles correspond à des ondes transverses ( $E_x \neq 0$ ,  $E_y \neq 0$ ,  $E_z = 0$ ), définies par :

$$\boxed{\varepsilon_T(\mathbf{q}, \omega) = \frac{q^2 c^2}{\omega^2}.} \quad (3.20)$$

L'autre famille de solutions correspond à des ondes longitudinales ( $E_x = 0$ ,  $E_y = 0$ ,  $E_z \neq 0$ ), définies par :

$$\boxed{\varepsilon_L(\mathbf{q}, \omega) = 0.} \quad (3.21)$$

Il s'agit d'ondes nouvelles (c'est-à-dire n'existant pas dans le vide), purement longitudinales, appelées *ondes électrostatiques* du fait qu'elles n'ont pas de champ magnétique associé ( $\mathbf{H} = 0$ ).

## 4. Ondes longitudinales dans un plasma maxwellien

On s'intéresse plus particulièrement ici à la propagation d'une onde électrostatique longitudinale, désignée également sous le nom d'*onde de plasma* ou d'*onde de Langmuir*. La distribution d'équilibre  $f_0$  est supposée maxwellienne :

$$f_0(\mathbf{v}) = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right). \quad (4.1)$$

### 4.1. Permittivité diélectrique longitudinale

La permittivité longitudinale du plasma est une quantité complexe. L'existence d'une partie imaginaire non nulle de  $\varepsilon_L(\mathbf{q}, \omega)$  correspond à un échange d'énergie entre le champ et le milieu. Pour calculer explicitement  $\varepsilon_L(\mathbf{q}, \omega)$ , on part des formules (3.14) et (3.12), et l'on y introduit la forme (4.1) de  $f_0$ , pour laquelle :

$$\nabla_{\mathbf{v}} f_0 = -\frac{1}{kT} m \mathbf{v} f_0. \quad (4.2)$$

Une fois effectuées les intégrations sur  $v_x$  et sur  $v_y$  dans la formule (3.12), on obtient pour  $\varepsilon_L(\mathbf{q}, \omega)$  l'expression :

$$\varepsilon_L(\mathbf{q}, \omega) = 1 - \frac{4\pi n e^2}{\omega kT} \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int \frac{v_z^2 e^{-mv_z^2/2kT}}{\omega + i\epsilon - qv_z} dv_z. \quad (4.3)$$

La partie imaginaire de  $\varepsilon_L(\mathbf{q}, \omega)$  est<sup>8</sup> :

$$\varepsilon_L''(\mathbf{q}, \omega) = \left( \frac{\pi}{2} \right)^{1/2} \omega \omega_p^2 \frac{1}{(qv)^3} e^{-\omega^2/2q^2 v^2}. \quad (4.4)$$

Dans la formule (4.4), la quantité  $\omega_p = (4\pi n e^2/m)^{1/2}$  est une fréquence angulaire caractéristique, appelée *fréquence de plasma*. Par ailleurs, on a posé  $v = (kT/m)^{1/2}$ .

Lorsque  $q \rightarrow 0$ , la permittivité longitudinale tend vers une valeur limite réelle,

$$\varepsilon(\mathbf{q} = 0, \omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \quad (4.5)$$

qui est également la limite lorsque  $q \rightarrow 0$  de la permittivité transverse<sup>9</sup>  $\varepsilon_T(\mathbf{q}, \omega)$ .

<sup>8</sup> Pour le montrer, on utilise la relation :

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{x + i\epsilon} = \text{vp} \frac{1}{x} - i\pi\delta(x),$$

où le symbole vp désigne la valeur principale de Cauchy.

<sup>9</sup> En effet, dans la limite  $q \rightarrow 0$ , il n'y a pas de direction privilégiée dans le système.

#### 4.2. Modèle sans dispersion spatiale

Le résultat à vecteur d'onde nul peut se retrouver directement dans un modèle sans dispersion spatiale dans lequel la dépendance en  $\mathbf{q}$  du champ de l'onde est négligée. En régime de fréquence angulaire  $\omega$ , on a alors simplement :

$$\mathbf{v} = \frac{i\epsilon}{m\omega} \mathbf{E} \quad (4.6)$$

et :

$$\mathbf{J} = \frac{ie^2}{m\omega} n\mathbf{E}. \quad (4.7)$$

On a donc :

$$\sigma(\mathbf{q} = 0, \omega) = i \frac{ne^2}{m\omega}. \quad (4.8)$$

On en déduit la permittivité diélectrique  $\epsilon(\mathbf{q} = 0, \omega)$  via l'une ou l'autre des équations (3.13) ou (3.14). On retrouve effectivement ainsi le résultat (4.5).

#### 4.3. Propagation de l'onde longitudinale

La propagation de l'onde longitudinale est régie par la condition (3.21). Celle-ci s'écrit, en utilisant la formule (4.3) :

$$1 - \frac{4\pi ne^2}{\omega kT} \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int \frac{v_z^2 e^{-mv_z^2/2kT}}{\omega + i\epsilon - qv_z} dv_z = 0. \quad (4.9)$$

La formule (4.9) fournit la relation de dispersion de l'onde longitudinale, c'est-à-dire la dépendance en  $q$  de  $\omega$ . Elle possède des racines complexes  $\omega = \omega' + i\omega''$ , que l'on peut obtenir par approximations successives.

On néglige tout d'abord les termes dépendant de  $q$ . On obtient, à l'ordre le plus bas,

$$1 - \frac{4\pi ne^2}{m\omega^2} = 0, \quad (4.10)$$

soit :

$$\omega = \omega_p. \quad (4.11)$$

À cet ordre d'approximation, l'onde électrostatique oscille sans amortissement à une fréquence angulaire fixe égale à  $\omega_p$  (elle ne peut être excitée que si  $\omega = \omega_p$ ). Il s'agit d'une onde de caractère très différent de celui d'une onde électromagnétique (elle n'existe pas dans le vide).

À l'ordre suivant, on peut montrer que la solution de l'équation (4.9) possède effectivement une partie imaginaire non nulle, dont l'existence correspond à un amortissement de l'onde de plasma.

#### 4.4. Amortissement de Landau

Dans un plasma, particulièrement pour une onde électrostatique, des échanges d'énergie entre l'onde et les particules, conduisant à un amortissement de l'onde, peuvent se produire en l'absence de collisions, c'est-à-dire lorsque le plasma est décrit par l'équation (réversible) de Vlasov.

La puissance moyenne par unité de volume associée à une onde électrostatique de vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  et de fréquence angulaire  $\omega$  est, étant donnée la forme (2.6) du champ  $\mathbf{E}$ ,

$$\frac{\overline{dW}}{dt} = \frac{1}{2} E_0^2 \Re \sigma_L(\mathbf{q}, \omega), \quad (4.12)$$

soit encore, d'après la formule (3.14) :

$$\frac{\overline{dW}}{dt} = \frac{\omega}{8\pi} \varepsilon_L''(\mathbf{q}, \omega) E_0^2. \quad (4.13)$$

En utilisant la formule (4.4) pour  $\varepsilon_L''(\mathbf{q}, \omega)$ , on obtient :

$$\frac{\overline{dW}}{dt} = \frac{1}{8(2\pi)^{1/2}} \omega^2 \omega_p^2 \frac{1}{(qv)^3} e^{-\omega^2/2q^2v^2} E_0^2. \quad (4.14)$$

La formule (4.14) montre que, dans le cas considéré ici (plasma maxwellien), on a  $\overline{dW}/dt > 0$ . Ce phénomène, connu sous le nom d'*amortissement de Landau*, a été prédit par L.D. Landau en 1946 et vérifié expérimentalement par la suite<sup>10</sup>.

L'amortissement de Landau n'est pas lié aux collisions. Il s'agit en fait d'un phénomène de résonance, entièrement dû à ceux des électrons dont la vitesse dans la direction de propagation de l'onde est égale à la vitesse de phase  $\omega/q$ . Ces électrons sont des particules résonnantes qui se déplacent en phase avec l'onde. Le champ de l'onde, stationnaire par rapport à ces électrons, produit sur eux un travail qui ne s'annule pas en moyenne dans le temps. Un électron ayant une vitesse légèrement plus grande que la vitesse de phase de l'onde cède de l'énergie à celle-ci, tandis qu'un électron ayant une vitesse légèrement inférieure reçoit de l'énergie de l'onde. Dans le cas d'un plasma maxwellien, la fonction de distribution à l'équilibre des électrons décroît avec le module de leur vitesse (formule (4.1)). Le bilan de ces échanges d'énergie correspond donc à un transfert d'énergie de l'onde aux électrons individuels, c'est-à-dire à un amortissement de l'onde.

---

<sup>10</sup> Ce mécanisme est utilisé dans les plasmas de laboratoire pour les porter aux températures très élevées que l'on cherche à obtenir dans le cadre de la fusion thermonucléaire contrôlée.

## Bibliographie

R. BALESCU, *Statistical dynamics. Matter out of equilibrium*, Imperial College Press, London, 1997.

E. LIFCHITZ et L. PITAYEVSKI, *Cinétique physique*, Éditions Mir, Moscou, 1990.

D. ZUBAREV, V. MOROZOV and G. RÖPKE, *Statistical mechanics of nonequilibrium processes*, Vol. 1 : *Basic concepts, kinetic theory*, Akademie Verlag, Berlin, 1996.



# Chapitre 7

## De l'équation de Boltzmann aux équations hydrodynamiques

*Dans un gaz classique dilué de molécules effectuant des collisions binaires, l'équation de Boltzmann décrit l'évolution de la fonction de distribution sur un intervalle de temps intermédiaire entre la durée d'une collision et le temps de relaxation vers un équilibre local. Cette étape cinétique de l'évolution est suivie d'une étape hydrodynamique mettant en jeu des intervalles de temps très supérieurs au temps de relaxation. Le gaz est alors proche d'un état d'équilibre local décrit par un nombre réduit de variables pertinentes, la densité locale, la vitesse moyenne locale et la température locale. L'évolution de ces variables est régie par les équations hydrodynamiques, qu'il est possible de déduire de l'équation de Boltzmann.*

*Pour cela, on établit tout d'abord à partir de celle-ci des équations de bilan local relatives aux quantités conservées lors d'une collision. Ces équations font intervenir des moyennes calculées à l'aide de la fonction de distribution solution de l'équation de Boltzmann.*

*Les solutions de l'équation de Boltzmann pertinentes dans ce contexte sont des fonctionnelles de la densité locale de molécules, de leur vitesse moyenne locale et de la température locale. Ces solutions, appelées solutions normales, s'obtiennent au moyen du développement de Chapman-Enskog, qui permet de les construire par approximations successives. L'approximation d'ordre zéro de la solution est une distribution d'équilibre local. À cet ordre, les flux dissipatifs sont nuls, et l'hydrodynamique est celle d'un fluide parfait. La correction d'ordre un dépend de la distribution d'équilibre local et des affinités. Elle permet d'obtenir les flux dissipatifs et les équations hydrodynamiques (c'est-à-dire l'équation de Navier-Stokes et l'équation de la chaleur).*

## 1. Régime hydrodynamique

L'évolution d'un gaz à partir d'un état initial hors d'équilibre comprend tout d'abord une étape cinétique, qui met en jeu un intervalle de temps d'évolution  $\Delta t$  très inférieur au temps de relaxation  $\tau_r$  vers un équilibre local (et des distances  $\Delta l$  très inférieures au libre parcours moyen  $\ell$ ). L'état du gaz est alors décrit par la solution  $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$  de l'équation de Boltzmann. Si les collisions sont suffisamment efficaces, cette étape cinétique est suivie d'une étape hydrodynamique, caractérisée par un intervalle de temps d'évolution  $\Delta t \gg \tau_r$  (et par des distances  $\Delta l \gg \ell$ ). Durant cette étape de son évolution, le gaz reste proche d'un état d'équilibre local<sup>1</sup> décrit par la densité locale de molécules  $n(\mathbf{r}, t)$ , leur vitesse moyenne locale  $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$  et la température locale<sup>2</sup>  $T(\mathbf{r}, t)$ . Les équations d'évolution de ces variables sont les *équations hydrodynamiques*. Elles font intervenir des coefficients de transport (dans le cas d'un gaz de molécules identiques, il s'agit de la conductivité thermique et du coefficient de viscosité).

Les équations hydrodynamiques peuvent être déduites de l'équation de Boltzmann, ce qui confère à ces lois phénoménologiques une justification microscopique dans le contexte des gaz dilués. Il convient, pour commencer, de délimiter le domaine de validité du régime hydrodynamique.

### 1.1. Temps de collision et libre parcours moyen

Le temps de relaxation  $\tau_r$  est au moins de l'ordre du temps de collision  $\tau$ . Il est toutefois usuel de prendre l'estimation  $\tau_r \sim \tau$ . Le temps de collision  $\tau$  et le libre parcours moyen  $\ell$  sont reliés par :

$$\tau \sim \frac{\ell}{v}. \quad (1.1)$$

Dans la formule (1.1),  $v$  désigne une vitesse moléculaire typique, de l'ordre de la vitesse quadratique moyenne  $(3kT/m)^{1/2}$ .

On utilise comme estimation du libre parcours moyen l'expression :

$$\ell \sim \frac{1}{n\sigma_{\text{tot}}}, \quad (1.2)$$

<sup>1</sup> Toutefois, lorsque le libre parcours moyen est très supérieur aux dimensions du récipient, le gaz, raréfié, ne peut atteindre un état d'équilibre local. Le régime de transport correspondant est appelé *régime balistique* ou *régime de Knudsen*. Les collisions sur les parois ont alors un rôle essentiel. Le régime balistique joue un rôle important dans le transport électronique dans les dispositifs de très petites dimensions.

<sup>2</sup> Au lieu de la densité locale de molécules, on préfère souvent dans ce contexte utiliser la densité locale de masse  $\rho(\mathbf{r}, t) = mn(\mathbf{r}, t)$  ( $m$  est la masse d'une molécule du gaz). Par ailleurs, on choisit souvent comme variable, au lieu de la température locale  $T(\mathbf{r}, t)$ , la densité locale d'énergie interne par unité de masse  $e_{\text{int}}(\mathbf{r}, t)$ , reliée à la température locale par une formule d'équipartition :

$$e_{\text{int}}(\mathbf{r}, t) = \frac{3}{2m} kT(\mathbf{r}, t).$$

où  $n$  est la densité du gaz et  $\sigma_{\text{tot}} \sim r_0^2$  la section efficace totale de collision ( $r_0$  désigne la portée des forces intermoléculaires). On en déduit une estimation du temps de collision :

$$\tau \sim \frac{1}{n\sigma_{\text{tot}}v}. \quad (1.3)$$

Le libre parcours moyen et le temps de collision varient en raison inverse de la densité du gaz<sup>3</sup>.

### 1.2. Domaine de validité du régime hydrodynamique

L'étape hydrodynamique de l'évolution du gaz met en jeu un intervalle de temps beaucoup plus long que  $\tau$ , et des distances beaucoup plus grandes que  $\ell$ . Autrement dit, si l'on désigne par  $\omega$  et  $\mathbf{q}$  une fréquence angulaire et un vecteur d'onde typiques des perturbations imposées au milieu (par exemple par une force extérieure ou un gradient appliqué), le régime hydrodynamique est celui des excitations de basses fréquences angulaires et de grandes longueurs d'onde, caractérisées par les inégalités :

$$\omega\tau \ll 1, \quad q\ell \ll 1. \quad (1.4)$$

Dans ce régime, il est possible d'établir les équations hydrodynamiques à partir de l'équation de Boltzmann. Pour cela, il convient tout d'abord d'examiner les conséquences de l'équation de Boltzmann pour les quantités conservées lors d'une collision. On aboutit ainsi à des équations de bilan local, qui font intervenir des moyennes calculées à l'aide de la fonction de distribution solution de l'équation de Boltzmann.

### 1.3. Solutions normales de l'équation de Boltzmann

Le gaz étant proche d'un état d'équilibre local, on s'intéresse à celles des solutions de l'équation de Boltzmann qui ne dépendent de  $\mathbf{r}$  et de  $t$  que via la densité locale, la vitesse moyenne locale et la température locale. Ces solutions particulières sont appelées les *solutions normales*. Pour les obtenir, on peut mettre en œuvre une procédure de développement systématique proposée par S. Chapman en 1916 et D. Enskog en 1917. Nous utiliserons successivement deux ordres d'approximation de la solution. L'approximation d'ordre zéro est une distribution d'équilibre local. Les équations hydrodynamiques sont alors celles d'un fluide « parfait », c'est-à-dire d'un fluide dans lequel les processus dissipatifs sont négligés. Dans l'approximation d'ordre un, on obtient les équations hydrodynamiques d'un fluide visqueux, dans lesquelles interviennent les coefficients de transport.

---

<sup>3</sup> Pour évaluer l'ordre de grandeur de  $\ell$  et de  $\tau$  dans un gaz à température ambiante et à la pression atmosphérique, on calcule la densité du gaz à partir de l'équation d'état. Pour un gaz parfait, on obtient ainsi, dans ces conditions,  $n \sim 2.5 \times 10^{19}$  molécules.cm<sup>-3</sup>. La portée des forces intermoléculaires est  $r_0 \sim 10^{-8}$  cm. On en déduit, en utilisant l'estimation (1.2),  $\ell \sim 4 \times 10^{-5}$  cm. Si le gaz est par exemple de l'azote, la vitesse moléculaire typique à température ambiante est de l'ordre de  $5 \times 10^4$  cm.s<sup>-1</sup>. Le temps de collision est donc  $\tau \sim 8 \times 10^{-10}$  s.

## 2. Équations de bilan local

On peut déduire de l'équation de Boltzmann des équations de bilan local pour chacun des invariants collisionnels. Il s'agit de la masse, des trois composantes de la quantité de mouvement et de l'énergie cinétique dans le repère lié au fluide<sup>4</sup>.

Soit  $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$  l'un de ces invariants. On a la propriété<sup>5</sup> :

$$\int \chi(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} d\mathbf{p} = 0, \quad (2.1)$$

où  $(\partial f / \partial t)_{\text{coll}}$  est l'intégrale de collision de l'équation de Boltzmann. La relation (2.1) permet de déduire de l'équation de Boltzmann un théorème général de bilan applicable à l'un quelconque des invariants collisionnels.

### 2.1. Théorème général de bilan

Il s'obtient en multipliant les deux membres de l'équation de Boltzmann :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} \quad (2.2)$$

par un invariant collisionnel  $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ , et en intégrant ensuite sur la quantité de mouvement. D'après la formule (2.1), le terme de collision ne fournit aucune contribution. On obtient donc,  $\mathbf{F}$  désignant la force extérieure éventuellement appliquée (supposée indépendante de la vitesse) :

$$\int \chi(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \left( \frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f \right) d\mathbf{p} = 0. \quad (2.3)$$

On peut réécrire l'équation (2.3) sous la forme équivalente :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \int \chi f d\mathbf{p} - \int f \frac{\partial \chi}{\partial t} d\mathbf{p} + \nabla_{\mathbf{r}} \cdot \int \chi \mathbf{v} f d\mathbf{p} - \int \mathbf{v} f \cdot \nabla_{\mathbf{r}} \chi d\mathbf{p} \\ + \int \nabla_{\mathbf{p}} \cdot (\chi \mathbf{F} f) d\mathbf{p} - \int f \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} \chi d\mathbf{p} = 0. \end{aligned} \quad (2.4)$$

<sup>4</sup> L'énergie cinétique d'une particule dans le repère lié au fluide est  $\epsilon = \frac{1}{2} m |\mathbf{v} - \mathbf{u}(\mathbf{r}, t)|^2$ . Le choix de cet invariant collisionnel est motivé par le fait que la valeur moyenne de  $\epsilon/m$  représente la densité locale d'énergie interne par unité de masse (voir le paragraphe 2.4).

<sup>5</sup> La démonstration de la propriété (2.1) est effectuée en appendice à la fin de ce chapitre.

La fonction de distribution s'annulant lorsque  $|\mathbf{p}| \rightarrow \infty$ , le cinquième terme du premier membre de l'équation (2.4) est nul. On a donc le théorème général de bilan suivant <sup>6</sup> :

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle n\chi \rangle - n \left\langle \frac{\partial \chi}{\partial t} \right\rangle + \nabla_{\mathbf{r}} \cdot \langle n\chi \mathbf{v} \rangle - n \langle \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} \chi \rangle - n \langle \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} \chi \rangle = 0. \quad (2.5)$$

Les moyennes figurant dans l'équation (2.5) sont définies par la formule :

$$\langle A(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \rangle = \frac{\int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) A(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{p}}{\int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{p}} = \frac{1}{n(\mathbf{r}, t)} \int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) A(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{p}. \quad (2.6)$$

Elles doivent être calculées à l'aide de la solution  $f$  de l'équation de Boltzmann.

On déduit du théorème général de bilan des équations de bilan local pour la masse, la quantité de mouvement et l'énergie interne<sup>7</sup>.

## 2.2. Équation de bilan local de la masse

Choisissant  $\chi = m$ , on obtient à partir du théorème (2.5) l'équation :

$$\frac{\partial}{\partial t} (mn) + \nabla \cdot \langle mn\mathbf{v} \rangle = 0, \quad (2.7)$$

qui s'écrit aussi<sup>8</sup>, à l'aide de la densité locale de masse  $\rho(\mathbf{r}, t)$  :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0. \quad (2.8)$$

L'équation de bilan local de la masse (2.8) a la forme d'une équation de continuité sans terme de source. Le flux de masse  $\mathbf{J} = \rho \mathbf{u}$  est un flux convectif<sup>9</sup>.

L'équation (2.8) peut se réécrire sous la forme équivalente :

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \right) \rho + \rho \nabla \cdot \mathbf{u} = 0, \quad (2.9)$$

qui fait intervenir la dérivée particulaire ou dérivée hydrodynamique  $d/dt = \partial/\partial t + \mathbf{u} \cdot \nabla$ .

<sup>6</sup> Pour abrégé, la densité locale  $n(\mathbf{r}, t)$  est écrite ici simplement  $n$ . Cette quantité, indépendante de la vitesse, peut figurer indifféremment à l'intérieur ou à l'extérieur des valeurs moyennes (voir la définition (2.6)). Il ne faut toutefois pas confondre avec la notation utilisée généralement, où  $n$  désigne la densité à l'équilibre thermodynamique global.

<sup>7</sup> Dans la suite de ce chapitre (sauf lorsque le contexte pourrait prêter à confusion),  $\nabla_{\mathbf{r}}$  sera désigné simplement par  $\nabla$ .

<sup>8</sup> Pour abrégé, la densité locale de masse  $\rho(\mathbf{r}, t)$  est désignée par  $\rho$ , et la vitesse moyenne locale  $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$  par  $\mathbf{u}$ . Il en sera de même, dans la suite, pour un certain nombre d'autres quantités définies localement.

<sup>9</sup> Puisque l'on considère ici un gaz à un seul constituant, il n'existe pas de contribution diffusive au flux de masse.

### 2.3. Équation de bilan local de la quantité de mouvement

Choisissant ensuite  $\chi = mv_i$  ( $i = x, y, z$ ), on obtient à partir du théorème (2.5) l'équation :

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \rho v_i \rangle + \nabla \cdot \langle \rho v_i \mathbf{v} \rangle - \frac{1}{m} \rho F_i = 0. \quad (2.10)$$

En utilisant les égalités :

$$\langle v_i v_j \rangle = \langle (v_i - u_i)(v_j - u_j) \rangle + u_i u_j, \quad (2.11)$$

on peut réécrire l'ensemble des trois équations (2.10) pour  $i = x, y, z$  sous la forme de l'équation de bilan local de la quantité de mouvement :

$$\boxed{\frac{\partial(\rho \mathbf{u})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \mathbf{u} + \underline{\mathcal{P}}) = \frac{\rho}{m} \mathbf{F}.} \quad (2.12)$$

Dans l'équation (2.12),  $\rho \mathbf{u} \mathbf{u}$  désigne le tenseur de composantes  $\rho u_i u_j$  et  $\underline{\mathcal{P}}$  le tenseur des pressions, de composantes :

$$\mathcal{P}_{ij} = \rho \langle (v_i - u_i)(v_j - u_j) \rangle. \quad (2.13)$$

En présence d'une force extérieure  $\mathbf{F}$ , la quantité de mouvement n'est pas une grandeur conservée. L'équation d'évolution de sa densité locale  $\rho \mathbf{u}$  contient, outre le terme de flux  $\rho \mathbf{u} \mathbf{u} + \underline{\mathcal{P}}$ , le terme de source  $(\rho/m)\mathbf{F}$ .

En tenant compte de l'équation (2.8), on peut réécrire l'équation (2.12) sous la forme équivalente :

$$\boxed{\left( \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \right) \mathbf{u} = \frac{1}{m} \mathbf{F} - \frac{1}{\rho} \nabla \cdot \underline{\mathcal{P}}.} \quad (2.14)$$

### 2.4. Équation de bilan local de l'énergie interne

Enfin, pour  $\chi = \frac{1}{2} m |\mathbf{v} - \mathbf{u}(\mathbf{r}, t)|^2$ , on a  $\langle \partial \chi / \partial t \rangle = 0$  et  $\langle \nabla_{\mathbf{p}} \chi \rangle = 0$ . On obtient donc à partir du théorème (2.5) l'équation :

$$\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \langle \rho |\mathbf{v} - \mathbf{u}|^2 \rangle + \frac{1}{2} \nabla \cdot \langle \rho \mathbf{v} |\mathbf{v} - \mathbf{u}|^2 \rangle - \frac{1}{2} \rho \langle \mathbf{v} \cdot \nabla |\mathbf{v} - \mathbf{u}|^2 \rangle = 0. \quad (2.15)$$

On définit la densité locale d'énergie interne par unité de masse,

$$e_{\text{int}}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} \langle |\mathbf{v} - \mathbf{u}(\mathbf{r}, t)|^2 \rangle, \quad (2.16)$$

et le flux de chaleur :

$$\mathbf{J}_Q = \frac{1}{2} \rho(\mathbf{r}, t) \langle [\mathbf{v} - \mathbf{u}(\mathbf{r}, t)] |\mathbf{v} - \mathbf{u}(\mathbf{r}, t)|^2 \rangle. \quad (2.17)$$

Les relations :

$$\frac{1}{2} \rho \langle \mathbf{v} |\mathbf{v} - \mathbf{u}|^2 \rangle = \frac{1}{2} \rho \langle (\mathbf{v} - \mathbf{u}) |\mathbf{v} - \mathbf{u}|^2 \rangle + \frac{1}{2} \rho \mathbf{u} \langle |\mathbf{v} - \mathbf{u}|^2 \rangle = \mathbf{J}_Q + \rho e_{\text{int}} \mathbf{u} \quad (2.18)$$

et :

$$\rho \langle v_i (v_j - u_j) \rangle = \rho \langle (v_i - u_i) (v_j - u_j) \rangle = \mathcal{P}_{ij} \quad (2.19)$$

permettent de réécrire l'équation (2.15) sous la forme de l'équation de bilan local de l'énergie interne :

$$\boxed{\frac{\partial(\rho e_{\text{int}})}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{J}_Q + \rho e_{\text{int}} \mathbf{u}) = -\underline{\mathcal{P}} : \nabla \mathbf{u}.} \quad (2.20)$$

L'énergie interne n'est pas une grandeur conservée. L'équation d'évolution de sa densité contient le terme de source  $-\underline{\mathcal{P}} : \nabla \mathbf{u}$ . Le flux d'énergie interne est la somme du flux de chaleur  $\mathbf{J}_Q$  (flux conductif) et du flux convectif  $\rho e_{\text{int}} \mathbf{u}$ .

En tenant compte de l'équation (2.8), on peut réécrire l'équation (2.20) sous la forme équivalente :

$$\boxed{\left( \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \right) e_{\text{int}} + \frac{1}{\rho} \nabla \cdot \mathbf{J}_Q = -\frac{1}{\rho} \underline{\mathcal{P}} : \nabla \mathbf{u}.} \quad (2.21)$$

## 2.5. Passage aux équations hydrodynamiques

Les équations de bilan local de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie interne (formules (2.8), (2.12) ou (2.14), et (2.20) ou (2.21)) sont formellement exactes. Elles restent cependant dépourvues de contenu physique véritable tant que la solution de l'équation de Boltzmann n'est pas déterminée. En effet, les équations de bilan local de la quantité de mouvement et de l'énergie interne font intervenir le tenseur des pressions  $\underline{\mathcal{P}}$  et le flux de chaleur  $\mathbf{J}_Q$ . Ces dernières quantités s'expriment comme des valeurs moyennes de fonctions de  $\mathbf{p}$  qui doivent être calculées à l'aide de la solution  $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$  de l'équation de Boltzmann.

Il convient donc de déterminer une forme pertinente de  $f$ , et d'en déduire  $\underline{\mathcal{P}}$  et  $\mathbf{J}_Q$ . Les équations de bilan local deviendront alors les équations hydrodynamiques. On utilise pour cela le développement de Chapman-Enskog.

### 3. Développement de Chapman-Enskog

Le but de la méthode de Chapman et Enskog est de construire, au moyen d'un développement systématique, les solutions normales de l'équation de Boltzmann, c'est-à-dire les solutions de la forme<sup>10</sup> :

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \mathcal{F}[n(\mathbf{r}, t), \mathbf{u}(\mathbf{r}, t), T(\mathbf{r}, t), \mathbf{p}]. \quad (3.1)$$

Les moyennes de fonctions quelconques de  $\mathbf{p}$  calculées à l'aide d'une distribution du type (3.1) sont déterminées par les variables thermodynamiques locales. C'est notamment le cas des flux. Les relations entre les flux et les gradients des variables thermodynamiques locales sont les lois phénoménologiques du transport, appelées aussi *équations constitutives*.

#### 3.1. Principe du développement

Les solutions normales  $f$  de l'équation de Boltzmann sont des fonctionnelles de la densité locale, de la vitesse moyenne locale et de la température locale. Ces grandeurs sont elles-mêmes des moyennes calculées à l'aide de  $f$  :

$$\begin{cases} n(\mathbf{r}, t) = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{p} \\ \mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{n(\mathbf{r}, t)} \int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \mathbf{v} d\mathbf{p} \\ kT(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{n(\mathbf{r}, t)} \int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \frac{m}{3} |\mathbf{v} - \mathbf{u}(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{p}. \end{cases} \quad (3.2)$$

Dans la méthode de Chapman et Enskog, on recherche les solutions normales sous la forme d'un développement du type :

$$f = \frac{1}{\xi} (f^{(0)} + \xi f^{(1)} + \xi^2 f^{(2)} + \dots), \quad f^{(1)} \ll f^{(0)}, \quad f^{(2)} \ll f^{(1)} \dots \quad (3.3)$$

Dans la formule (3.3),  $\xi$  représente un paramètre de développement sans signification physique particulière (il sert seulement à caractériser l'ordre des termes dans les séries et sera fait égal à l'unité à la fin des calculs). On cherche à établir une procédure systématique conduisant à décomposer l'équation de Boltzmann (2.2) en une série d'équations permettant de déterminer successivement les  $f^{(n)}$ . Nous décrirons ici les deux premiers ordres de cette procédure.

<sup>10</sup> Les solutions normales constituent une classe particulière de solutions de l'équation de Boltzmann. On ne peut donc pas leur imposer de satisfaire à des conditions initiales ou à des conditions aux limites arbitraires. Par exemple, près d'une frontière physique telle que la paroi d'un récipient, la fonction de distribution n'est pas en général de la forme normale. De même, immédiatement après une condition initiale donnée, la fonction de distribution n'est pas non plus de la forme normale.

### 3.2. Les deux premiers ordres d'approximation

À l'ordre le plus bas, on assimile la fonction de distribution à une distribution de Maxwell-Boltzmann d'équilibre local, notée  $f^{(0)}$ . Pour déterminer  $f^{(0)}$ , on impose que  $f$  et  $f^{(0)}$  soient équivalentes en ce qui concerne le calcul de  $n(\mathbf{r}, t)$ ,  $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$  et  $T(\mathbf{r}, t)$  (formules (3.2)), ce qui revient à imposer à  $f^{(1)}$  de satisfaire aux conditions suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \int f^{(1)} d\mathbf{p} = 0 \\ \int f^{(1)} \mathbf{v} d\mathbf{p} = 0 \\ \int f^{(1)} \mathbf{v}^2 d\mathbf{p} = 0. \end{array} \right. \quad (3.4)$$

Les conditions (3.4) permettent de définir sans ambiguïté la distribution d'équilibre local associée à  $f$  :

$$f^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = n(\mathbf{r}, t) [2\pi mkT(\mathbf{r}, t)]^{-3/2} \exp\left[-\frac{|\mathbf{p} - m\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)|^2}{2mkT(\mathbf{r}, t)}\right]. \quad (3.5)$$

On reporte ensuite le développement (3.3) de la solution normale dans l'équation de Boltzmann (2.2). Pour simplifier, on écrit le terme de collision d'une manière condensée mettant en évidence son caractère quadratique par rapport à la fonction de distribution<sup>11</sup> :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \mathcal{I}(f|f). \quad (3.6)$$

On obtient ainsi :

$$\begin{aligned} \frac{1}{\xi} \left(\frac{\partial^{(0)}}{\partial t} + \dots\right) (f^{(0)} + \xi f^{(1)} + \dots) + (\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}}) \frac{1}{\xi} (f^{(0)} + \xi f^{(1)} + \dots) \\ = \frac{1}{\xi^2} \mathcal{I}(f^{(0)}|f^{(0)}) + \frac{1}{\xi} [\mathcal{I}(f^{(0)}|f^{(1)}) + \mathcal{I}(f^{(1)}|f^{(0)})] + \dots \end{aligned} \quad (3.7)$$

Dans l'équation (3.7),  $\partial^{(0)}/\partial t$  représente l'approximation d'ordre zéro de l'opérateur de dérivation  $\partial/\partial t$ . Comme  $f$  ne dépend de  $t$  que via  $n(\mathbf{r}, t)$ ,  $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$  et  $T(\mathbf{r}, t)$ , l'opérateur  $\partial/\partial t$  s'écrit<sup>12</sup> :

$$\frac{\partial}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial u_i} \frac{\partial u_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t}. \quad (3.8)$$

<sup>11</sup> Par définition, on pose, pour toutes fonctions  $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$  et  $g(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$  :

$$\mathcal{I}(f|g) = \int d\mathbf{p}_1 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| [f(\mathbf{r}, \mathbf{p}', t)g(\mathbf{r}, \mathbf{p}'_1, t) - f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)g(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t)].$$

<sup>12</sup> On utilise la convention usuelle de sommation sur les indices répétés.

On calcule l'approximation d'ordre zéro  $\partial^{(0)}/\partial t$  de l'opérateur  $\partial/\partial t$  en utilisant les équations de conservation écrites à l'ordre zéro, ce qui revient à prendre en compte les conditions (3.4) imposées à  $f^{(1)}$ . L'équation (3.7) donne, à l'ordre le plus bas (c'est-à-dire en identifiant les termes en  $1/\xi^2$ ),

$$\mathcal{I}(f^{(0)}|f^{(0)}) = 0, \quad (3.9)$$

puis, à l'ordre suivant (en identifiant les termes en  $1/\xi$ ) :

$$\frac{\partial^{(0)}}{\partial t} f^{(0)} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f^{(0)} + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f^{(0)} = \mathcal{I}(f^{(0)}|f^{(1)}) + \mathcal{I}(f^{(1)}|f^{(0)}). \quad (3.10)$$

L'équation (3.9) confirme simplement que la distribution  $f^{(0)}$ , qui annule l'intégrale de collision, est une distribution d'équilibre local. L'équation (3.10) permet de déterminer  $f^{(1)}$ . La procédure peut se poursuivre aux ordres supérieurs, mais seuls les deux premiers ordres d'approximation sont utilisés en pratique.

Même aux deux premiers ordres, la méthode de Chapman-Enskog est assez lourde à mettre en œuvre lorsque l'on conserve la structure bilinéaire exacte de l'intégrale de collision. Elle est plus facile à utiliser lorsque le terme de collision est écrit dans l'approximation du temps de relaxation. C'est cette forme plus simple de la méthode que nous allons présenter ici.

## 4. Approximation d'ordre zéro

### 4.1. Tenseur des pressions et flux de chaleur à l'ordre zéro

À cet ordre, les moyennes à prendre en compte pour le calcul du tenseur des pressions, noté  $\underline{\mathcal{P}}^{(0)}$ , et du flux de chaleur, noté  $\mathbf{J}_Q^{(0)}$ , sont calculées à l'aide de la distribution (3.5). On pose :

$$C = n(\mathbf{r}, t) [2\pi m k T(\mathbf{r}, t)]^{-3/2}, \quad A = \frac{m}{2kT(\mathbf{r}, t)}. \quad (4.1)$$

#### • Tenseur des pressions

Les composantes du tenseur des pressions définies par la formule générale (2.13) s'écrivent, à l'ordre zéro,

$$\mathcal{P}_{ij}^{(0)} = \frac{\rho}{n} C \int (v_i - u_i)(v_j - u_j) e^{-A|\mathbf{v} - \mathbf{u}|^2} d\mathbf{p}, \quad (4.2)$$

soit, en introduisant la vitesse  $\mathbf{U}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{v} - \mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$  dans le repère lié au fluide en mouvement :

$$\mathcal{P}_{ij}^{(0)} = m^4 C \int U_i U_j e^{-AU^2} d\mathbf{U}. \quad (4.3)$$

Les éléments non diagonaux du tenseur  $\mathcal{P}^{(0)}$  sont nuls. Ses éléments diagonaux sont égaux à la pression hydrostatique locale  $\mathcal{P}(\mathbf{r}, t) = n(\mathbf{r}, t)kT(\mathbf{r}, t)$  :

$$\mathcal{P}_{ij}^{(0)}(\mathbf{r}, t) = \delta_{ij}\mathcal{P}(\mathbf{r}, t). \quad (4.4)$$

- *Flux de chaleur*

Le flux de chaleur défini par la formule générale (2.17) est donné, à l'ordre zéro, par :

$$\mathbf{J}_Q^{(0)} = \frac{1}{2}m^4C \int \mathbf{U}U^2 e^{-AU^2} d\mathbf{U}. \quad (4.5)$$

Il est donc nul à cet ordre.

Ainsi, 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 est nul. Les phénomènes dissipatifs ne sont donc pas pris en compte à cet ordre d'approximation : le gaz se comporte comme un fluide parfait.

## 4.2. Hydrodynamique non dissipative

Les équations hydrodynamiques d'un fluide parfait s'obtiennent en insérant l'expression (4.3) de  $\underline{\mathcal{P}}^{(0)}$  et en faisant  $\mathbf{J}_Q^{(0)} = 0$  dans les équations de bilan local de la quantité de mouvement et de l'énergie interne (équations (2.14) et (2.21)). On doit également tenir compte de l'équation d'état  $\mathcal{P}/\rho = 2e_{\text{int}}/3$ .

- *Équation de bilan local de la quantité de mouvement*

Elle prend, dans le cas d'un fluide parfait, le nom d'*équation d'Euler* :

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \right) \mathbf{u} = \frac{1}{m} \mathbf{F} - \frac{1}{\rho} \nabla \mathcal{P}. \quad (4.6)$$

- *Équation de bilan local de l'énergie interne*

Elle s'écrit, pour un fluide parfait, sous la forme :

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \right) e_{\text{int}} + \frac{2}{3} e_{\text{int}} \nabla \cdot \mathbf{u} = 0. \quad (4.7)$$

L'équation (4.7) est équivalente à une équation pour la température locale :

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \right) T + \frac{2}{3} T \nabla \cdot \mathbf{u} = 0. \quad (4.8)$$

L'équation de continuité (2.8), l'équation d'Euler (4.6) et l'équation de bilan local de l'énergie interne (4.7) (ou l'équation pour la température locale (4.8)) constituent les équations hydrodynamiques d'un fluide parfait. Les phénomènes dissipatifs n'étant pas pris en compte, les solutions de ces équations correspondent à des écoulements persistant indéfiniment.

Bien que démontrées ici à partir de l'équation de Boltzmann (donc pour un gaz dilué), ces équations ont une validité plus générale. On peut en effet les établir à l'aide d'arguments phénoménologiques, 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 ...).

## 5. Approximation d'ordre un

### 5.1. Fonction de distribution à l'ordre un

On écrit l'équation de Boltzmann (2.2) dans l'approximation du temps de relaxation :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau(\mathbf{v})}. \quad (5.1)$$

Pour déterminer  $f^{(1)}$ , on écrit, dans l'esprit du développement de Chapman-Enskog<sup>13</sup> :

$$f^{(1)} \simeq -\tau(\mathbf{v}) \left( \frac{\partial^{(0)}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} \right) f^{(0)}. \quad (5.2)$$

Il est commode d'utiliser pour  $f^{(0)}$  les notations suivantes<sup>14</sup> :

$$f^{(0)} = \frac{\rho}{m} (2\pi mkT)^{-3/2} \exp\left(-\frac{mU^2}{2kT}\right), \quad \mathbf{U} = \frac{\mathbf{p}}{m} - \mathbf{u}(\mathbf{r}, t). \quad (5.3)$$

Comme  $f^{(0)}$  ne dépend de  $\mathbf{r}$  et de  $t$  que via les fonctions  $\rho$ ,  $T$  et  $\mathbf{U}$ , il est nécessaire de calculer les dérivées partielles de  $f^{(0)}$  par rapport à ces grandeurs :

$$\begin{cases} \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \rho} = \frac{f^{(0)}}{\rho} \\ \frac{\partial f^{(0)}}{\partial T} = \frac{1}{T} \left( \frac{m}{2kT} U^2 - \frac{3}{2} \right) f^{(0)} \\ \frac{\partial f^{(0)}}{\partial U_i} = -\frac{m}{kT} U_i f^{(0)}. \end{cases} \quad (5.4)$$

<sup>13</sup> La formule (5.2) est l'analogie de la formule (3.10) pour un terme de collision écrit dans l'approximation du temps de relaxation.

<sup>14</sup> Pour simplifier, nous conservons la même notation  $f^{(0)}$  pour la distribution (3.5) et pour la fonction de  $\rho$ ,  $T$  et  $\mathbf{U}$  définie par la formule (5.3).

On a aussi :

$$\frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_i} = -\frac{m}{kT} U_i f^{(0)}. \quad (5.5)$$

On en déduit :

$$f^{(1)} = -\tau(\mathbf{v}) f^{(0)} \left[ \frac{1}{\rho} D^{(0)}(\rho) + \frac{1}{T} \left( \frac{m}{2kT} U^2 - \frac{3}{2} \right) D^{(0)}(T) + \frac{m}{kT} U_j D^{(0)}(u_j) - \frac{1}{kT} \mathbf{F} \cdot \mathbf{U} \right], \quad (5.6)$$

avec  $D^{(0)}(X) = (\partial^{(0)}/\partial t + \mathbf{v} \cdot \nabla) X$ . Les quantités  $D^{(0)}(\rho)$ ,  $D^{(0)}(u_j)$  et  $D^{(0)}(T)$  sont évaluées à l'aide des équations hydrodynamiques à l'ordre zéro (formules (2.8), (4.6) et (4.8)) :

$$\begin{cases} D^{(0)}(\rho) = -\rho \nabla \cdot \mathbf{u} + \mathbf{U} \cdot \nabla \rho \\ D^{(0)}(u_j) = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial x_j} + \frac{1}{m} F_j + \mathbf{U} \cdot \nabla u_j \\ D^{(0)}(T) = -\frac{2}{3} T \nabla \cdot \mathbf{u} + \mathbf{U} \cdot \nabla T. \end{cases} \quad (5.7)$$

Ces expressions une fois reportées dans la formule (5.6), il vient :

$$f^{(1)} = -\tau(\mathbf{v}) f^{(0)} \left[ \frac{1}{T} (\mathbf{U} \cdot \nabla T) \left( \frac{m}{2kT} U^2 - \frac{5}{2} \right) + \frac{m}{kT} U_i U_j \frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \frac{1}{3} \frac{m}{kT} U^2 (\nabla \cdot \mathbf{u}) \right]. \quad (5.8)$$

En introduisant le tenseur symétrique  $\underline{\Lambda}$  de composantes :

$$\Lambda_{ij} = \frac{m}{2} \left( \frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right), \quad (5.9)$$

on réécrit la formule (5.8) sous la forme :

$$f^{(1)} = -\tau(\mathbf{v}) f^{(0)} \left[ \frac{1}{T} (\mathbf{U} \cdot \nabla T) \left( \frac{m}{2kT} U^2 - \frac{5}{2} \right) + \frac{1}{kT} \Lambda_{ij} \left( U_i U_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} U^2 \right) \right]. \quad (5.10)$$

Ni la force appliquée ni le gradient de densité ne figurent dans la formule (5.10). Ceci est cohérent avec les conditions (3.4) qui imposent l'absence de flux dissipatif de particules à cet ordre, ainsi qu'avec le fait qu'il n'y a pas de diffusion dans un fluide à un seul constituant.

## 5.2. Tenseur des pressions et flux de chaleur à l'ordre un

Pour simplifier, le temps de relaxation est supposé indépendant de la vitesse.

• *Tenseur des pressions*

Calculé à l'aide de l'approximation  $f \simeq f^{(0)} + f^{(1)}$  de la fonction de distribution, il a pour composantes :

$$\mathcal{P}_{ij} = m \int (v_i - u_i)(v_j - u_j)(f^{(0)} + f^{(1)}) d\mathbf{p} = nkT\delta_{ij} + \mathcal{P}_{ij}^{(1)}. \quad (5.11)$$

Seul le second terme de l'expression (5.10) de  $f^{(1)}$  contribue à  $\mathcal{P}_{ij}^{(1)}$  :

$$\mathcal{P}_{ij}^{(1)} = -\frac{\tau m^4}{kT} \Lambda_{kl} \int U_i U_j \left( U_k U_l - \frac{1}{3} \delta_{kl} U^2 \right) f^{(0)} d\mathbf{U}. \quad (5.12)$$

Le tenseur de composantes  $\mathcal{P}_{ij}^{(1)}$  est un tenseur symétrique de trace nulle ( $\sum_{i=1}^3 \mathcal{P}_{ii}^{(1)} = 0$ ), qui dépend linéairement du tenseur symétrique  $\underline{\Lambda}$ . Il doit donc être de la forme :

$$\mathcal{P}_{ij}^{(1)} = -\frac{2\eta}{m} \left( \Lambda_{ij} - \frac{m}{3} \delta_{ij} \nabla \cdot \mathbf{u} \right). \quad (5.13)$$

Dans l'équation constitutive (5.13),  $m\nabla \cdot \mathbf{u}$  est la trace du tenseur  $\underline{\Lambda}$  et  $\eta$  est le coefficient de viscosité<sup>15</sup>. En identifiant les formules (5.12) et (5.13), on montre que le coefficient de viscosité s'exprime à l'aide d'intégrales gaussiennes<sup>16</sup>. On obtient :

$$\boxed{\eta = nkT\tau}. \quad (5.14)$$

Dans l'approximation d'ordre un, il apparaît donc une contribution dissipative au tenseur des pressions  $\underline{\mathcal{P}}$ , dont les composantes s'écrivent :

$$\mathcal{P}_{ij} = \delta_{ij} \mathcal{P} - \frac{2\eta}{m} \left( \Lambda_{ij} - \frac{m}{3} \delta_{ij} \nabla \cdot \mathbf{u} \right), \quad (5.15)$$

soit :

$$\mathcal{P}_{ij} = \delta_{ij} \mathcal{P} - \eta \left( \frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \frac{\partial u_l}{\partial x_l} \right). \quad (5.16)$$

• *Flux de chaleur*

Le flux de chaleur à l'ordre un, noté  $\mathbf{J}_Q^{(1)}$ , ne fait intervenir que le premier terme de l'expression (5.10) de  $f^{(1)}$  :

$$\mathbf{J}_Q^{(1)} = -\frac{\tau m^4}{2} \int \mathbf{U} U^2 \left( \frac{m}{2kT} U^2 - \frac{5}{2} \right) \frac{1}{T} U_i \frac{\partial T}{\partial x_i} f^{(0)} d\mathbf{U}. \quad (5.17)$$

<sup>15</sup> Le calcul direct du coefficient de viscosité d'un gaz classique dilué à partir de sa définition expérimentale (*loi de Newton*) est présenté en appendice à la fin de ce chapitre. Ce calcul permet notamment d'identifier la quantité  $\eta$  intervenant dans l'expression de  $\mathcal{P}_{ij}^{(1)}$  avec le coefficient de viscosité de la loi de Newton.

<sup>16</sup> Voir les détails du calcul en appendice.

L'équation constitutive (5.17) s'identifie avec la loi de Fourier :

$$\mathbf{J}_Q^{(1)} = -\underline{\kappa} \cdot \nabla T. \quad (5.18)$$

Le tenseur de conductivité thermique  $\underline{\kappa}$  est ici proportionnel à la matrice unité :  $\kappa_{\alpha\beta} = \kappa \delta_{\alpha\beta}$ . La conductivité thermique  $\kappa$  déduite de la formule (5.17) s'exprime à l'aide d'intégrales gaussiennes<sup>17</sup>. Tous calculs faits, on obtient :

$$\kappa = \frac{5}{2} \frac{nk^2 T \tau}{m}. \quad (5.19)$$

### 5.3. Équations hydrodynamiques au premier ordre

Pour obtenir les équations hydrodynamiques dans l'approximation du premier ordre, il faut introduire les expressions (5.16) et (5.18) du tenseur des pressions et du flux de chaleur dans les équations de bilan local de la quantité de mouvement et de l'énergie interne (équations (2.14) et (2.21)).

• *Équation de bilan local de la quantité de mouvement*

Dans l'approximation du premier ordre, cette équation s'écrit :

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \right) \mathbf{u} = \frac{1}{m} \mathbf{F} - \frac{1}{\rho} \nabla P + \frac{\eta}{\rho} \nabla^2 \mathbf{u} + \frac{\eta}{3\rho} \nabla (\nabla \cdot \mathbf{u}). \quad (5.20)$$

• *Équation de bilan local de l'énergie interne*

On peut l'écrire sous la forme d'une équation pour la température locale :

$$\rho c_v \left[ \left( \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \right) T + \frac{2}{3} T (\nabla \cdot \mathbf{u}) \right] = \nabla \cdot (\kappa \nabla T) + \frac{\eta}{2} \left( \frac{2\Lambda_{ij}}{m} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \nabla \cdot \mathbf{u} \right)^2. \quad (5.21)$$

On a posé<sup>18</sup>  $c_v = 3k/2m$ . L'équation (5.21) est l'équation de la chaleur.

<sup>17</sup> L'expression de  $\kappa$  fait intervenir les intégrales  $I_n = \int_0^\infty dv v^n e^{-mv^2/2kT}$  avec  $n = 6$  et  $n = 8$ . On a :

$$I_6 = \frac{1.3.5}{2^4} \pi^{1/2} \left( \frac{2kT}{m} \right)^{1/2}, \quad I_8 = \frac{1.3.5.7}{2^5} \pi^{1/2} \left( \frac{2kT}{m} \right)^{3/2}.$$

<sup>18</sup> La notation  $c_v$  ne désigne donc pas ici la chaleur spécifique à volume constant par particule, mais la chaleur spécifique à volume constant par unité de masse.

Ainsi, l'approximation du premier ordre permet de tenir compte des phénomènes dissipatifs au sein du gaz, et d'obtenir des expressions microscopiques du coefficient de viscosité et de la conductivité thermique. La validité de cette approximation est liée à la petitesse de  $f^{(1)}$  par rapport à  $f^{(0)}$ , et donc notamment à la petitesse du libre parcours moyen par rapport aux distances typiques d'évolution de la densité locale, de la vitesse moyenne locale et de la température locale.

Les équations hydrodynamiques (5.20) et (5.21) peuvent donc, dans le cas d'un gaz dilué, être déduites de l'équation de Boltzmann. Elles ont en réalité un domaine de validité beaucoup plus large que celui de l'équation de Boltzmann, et peuvent être établies de manière phénoménologique dans les gaz plus denses et dans les liquides<sup>19</sup>.

#### 5.4. Équation de diffusion thermique

L'équation de la chaleur (5.21) prend dans certains cas une forme beaucoup plus simple. Par exemple, dans un liquide où la vitesse moyenne locale est très inférieure à la vitesse du son, l'équation de la chaleur s'écrit :

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla \cdot (\kappa \nabla T) = 0. \quad (5.22)$$

Dans l'équation (5.22),  $c_p$  désigne la chaleur spécifique à pression constante par unité de masse<sup>20</sup>. Si l'on peut considérer  $\kappa$  comme indépendant du point de l'espace, l'équation (5.22) prend la forme d'une équation de diffusion :

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} - \kappa \nabla^2 T = 0. \quad (5.23)$$

Le coefficient de diffusion thermique, appelé aussi diffusivité thermique, est :

$$D_{\text{th}} = \frac{\kappa}{\rho c_p}. \quad (5.24)$$

L'équation (5.23) est vérifiée expérimentalement dans les liquides (si la vitesse moyenne locale est petite par rapport à la vitesse du son) ainsi que dans les solides.

<sup>19</sup> Dans un fluide incompressible ( $\nabla \cdot \mathbf{u} = 0$ ), l'équation de bilan local de la quantité de mouvement prend le nom d'équation de Navier-Stokes :

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \right) \mathbf{u} = \frac{1}{m} \mathbf{F} - \frac{1}{\rho} \nabla \mathcal{P} + \frac{\eta}{\rho} \nabla^2 \mathbf{u}.$$

<sup>20</sup> Le fait que ce soit  $c_p$ , et non  $c_v$ , qui figure dans l'équation (5.22), provient de ce que les équations pour la densité locale et la température locale ne sont pas découplées (voir le complément 16.B).

# Appendices du chapitre 7

## A1. Propriété de l'intégrale de collision

Il s'agit ici de démontrer la propriété :

$$\int \chi(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} d\mathbf{p} = 0, \quad (\text{A1.1})$$

où  $(\partial f / \partial t)_{\text{coll}}$  est l'intégrale de collision de l'équation de Boltzmann et  $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$  un invariant collisionnel.

En revenant à la définition de  $(\partial f / \partial t)_{\text{coll}}$  pour des particules effectuant des collisions binaires, soit :

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = \int d\mathbf{p}_1 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| (f' f'_1 - f f_1), \quad (\text{A1.2})$$

on écrit le premier membre de l'équation (A1.1) sous la forme :

$$\int \chi(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} d\mathbf{p} = \int d\mathbf{p} \int d\mathbf{p}_1 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| \chi(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) (f' f'_1 - f f_1). \quad (\text{A1.3})$$

Pour démontrer la formule (A1.1), on utilise tout d'abord le fait que l'intégrale au second membre de la formule (A1.3) reste inchangée si l'on permute les quantités de mouvement  $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$  et  $\mathbf{p}_1 = m\mathbf{v}_1$ , ce qui permet d'écrire :

$$\int \chi(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} d\mathbf{p} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{p} \int d\mathbf{p}_1 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| (\chi + \chi_1) (f' f'_1 - f f_1). \quad (\text{A1.4})$$

On effectue ensuite le changement de variables  $(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1) \rightarrow (\mathbf{p}', \mathbf{p}'_1)$ , ce qui revient à considérer la collision  $\{\mathbf{p}', \mathbf{p}'_1\} \rightarrow \{\mathbf{p}, \mathbf{p}_1\}$ , inverse de la collision  $\{\mathbf{p}, \mathbf{p}_1\} \rightarrow \{\mathbf{p}', \mathbf{p}'_1\}$ . Les sections efficaces pour une collision et pour la collision inverse sont les mêmes. Par ailleurs, on a les égalités :

$$|\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| = |\mathbf{v}' - \mathbf{v}'_1| \quad (\text{A1.5})$$

et :

$$d\mathbf{p} d\mathbf{p}_1 = d\mathbf{p}' d\mathbf{p}'_1. \quad (\text{A1.6})$$

Il vient ainsi :

$$\int \chi(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} d\mathbf{p} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{p} \int d\mathbf{p}_1 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| (\chi' + \chi'_1) (f f_1 - f' f'_1). \quad (\text{A1.7})$$

En prenant la demi-somme des expressions (A1.4) et (A1.7) du premier membre de l'équation (A1.1), on obtient finalement :

$$\int \chi(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} d\mathbf{p} = \frac{1}{4} \int d\mathbf{p} \int d\mathbf{p}_1 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| (\chi + \chi_1 - \chi' - \chi'_1) (f' f'_1 - f f_1). \quad (\text{A1.8})$$

Comme  $\chi$  est un invariant collisionnel, le second membre de l'équation (A1.8) est nul, ce qui démontre la propriété (A1.1).

Cette propriété de l'intégrale de collision est valable pour toute fonction de distribution  $f$ , qu'elle soit ou non solution de l'équation de Boltzmann. Elle est une conséquence du fait que les collisions, qui modifient les quantités de mouvement des molécules, sont considérées comme locales et instantanées.

## A2. Loi de Newton. Coefficient de viscosité

On considère un gaz de densité et de température uniformes dans l'espace et constantes dans le temps, dans lequel existe une vitesse moyenne locale  $\mathbf{u}(\mathbf{r})$  indépendante du temps, de composantes :

$$u_x = A + By, \quad u_y = 0, \quad u_z = 0, \quad (\text{A2.1})$$

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 schématiquement la Fig. 1.

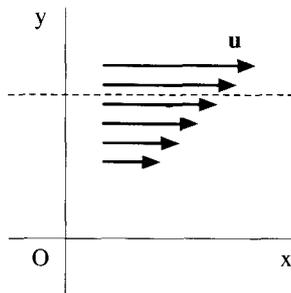


Fig. 1. Écoulement de couches de gaz glissant les unes sur les autres.

On s'intéresse à la force de frottement  $\Phi$  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). Lorsque le gradient de vitesse moyenne locale est faible, la force de frottement lui est proportionnelle. C'est la *loi de Newton* :

$$\boxed{\Phi = -\eta \frac{\partial u_x}{\partial y}}. \quad (\text{A2.2})$$

Dans la formule (A2.2),  $\eta$  est le coefficient de viscosité du gaz.

Le gaz situé au-dessus du plan perd de la composante  $x$  de quantité de mouvement au profit du gaz situé au-dessous du plan. Il subit de ce fait une force de frottement tangentielle, égale à la composante  $x$  de quantité de mouvement transportée par seconde et par unité de surface dans la direction  $y$  :

$$\Phi = mn \langle (v_x - u_x)(v_y - u_y) \rangle. \quad (\text{A2.3})$$

Cette force s'identifie avec l'élément non diagonal  $\mathcal{P}_{xy}$  du tenseur des pressions. Pour calculer la valeur moyenne intervenant dans la formule (A2.3), il est commode d'utiliser la fonction de distribution  $F(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ . On a :

$$\Phi = m \int F(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) (v_x - u_x)(v_y - u_y) d\mathbf{v}. \quad (\text{A2.4})$$

Nous calculerons le coefficient de viscosité à l'aide de l'équation de Boltzmann écrite dans l'approximation du temps de relaxation.

### A2.1. Équation de Boltzmann

La distribution d'équilibre local  $F^{(0)}$  pertinente est la fonction de Maxwell-Boltzmann caractérisée par la vitesse moyenne  $\mathbf{u}(\mathbf{r})$  :

$$F^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left[ -\frac{m|\mathbf{v} - \mathbf{u}(\mathbf{r})|^2}{2kT} \right]. \quad (\text{A2.5})$$

On désigne par  $\mathbf{U}(\mathbf{r})$  la vitesse  $\mathbf{v} - \mathbf{u}(\mathbf{r})$  des particules dans le repère lié au fluide en mouvement :  $U_x = v_x - u_x$ ,  $U_y = v_y$ ,  $U_z = v_z$ . La distribution (A2.5) est en fait une fonction<sup>21</sup> de  $\mathbf{U}(\mathbf{r})$  :

$$F^{(0)}(\mathbf{U}) = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{mU^2}{2kT} \right). \quad (\text{A2.6})$$

<sup>21</sup> Pour simplifier, nous conservons la même notation  $F^{(0)}$  pour la distribution (A2.5) et pour la fonction de  $\mathbf{U}$  définie par la formule (A2.6).

La distribution  $F^{(0)}$  dépend de  $y$  par l'intermédiaire de  $U_x$ . L'équation de Boltzmann dans l'approximation du temps de relaxation s'écrit<sup>22</sup> :

$$\frac{\partial F}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} F = -\frac{F - F^{(0)}}{\tau}. \quad (\text{A2.7})$$

### A2.2. Fonction de distribution au premier ordre

Lorsque le gradient de vitesse moyenne locale  $\partial u_x / \partial y$  est faible, on écrit la solution de l'équation (A2.7) sous la forme

$$F \simeq F^{(0)} + F^{(1)}, \quad F^{(1)} \ll F^{(0)}, \quad (\text{A2.8})$$

et on la recherche au moyen d'un développement au premier ordre en perturbations. À l'ordre le plus bas, on obtient l'équation :

$$\frac{\partial F^{(0)}}{\partial t} = 0. \quad (\text{A2.9})$$

L'équation (A2.9) est effectivement vérifiée par la distribution  $F^{(0)}$  choisie (formules (A2.5) ou (A2.6)), puisque la vitesse  $\mathbf{u}(\mathbf{r})$  est indépendante du temps. À l'ordre suivant, on obtient une équation aux dérivées partielles pour  $F^{(1)}$ ,

$$\frac{\partial F^{(1)}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} F^{(0)} = -\frac{F^{(1)}}{\tau}, \quad (\text{A2.10})$$

dont la solution stationnaire est :

$$F^{(1)} = -\tau v_y \frac{\partial F^{(0)}}{\partial y}. \quad (\text{A2.11})$$

### A2.3. Loi de Newton. Calcul de $\eta$

La force de frottement s'exprime à l'aide de  $F$  (formule (A2.4)). Calculée à l'aide de l'approximation  $F \simeq F^{(0)} + F^{(1)}$  de la fonction de distribution, elle s'écrit :

$$\Phi = m \int (F^{(0)} + F^{(1)}) U_x U_y d\mathbf{U}. \quad (\text{A2.12})$$

Le premier terme de l'expression (A2.12) de  $\Phi$  est nul par symétrie. Pour calculer le second terme de cette expression, on utilise l'égalité :

$$\frac{\partial F^{(0)}}{\partial y} = \frac{m U_x}{kT} \frac{\partial u_x}{\partial y} F^{(0)}, \quad (\text{A2.13})$$

<sup>22</sup> Le temps de relaxation est supposé indépendant de la vitesse pour simplifier.

qui permet de réécrire l'expression (A2.11) de  $F^{(1)}$  sous la forme :

$$F^{(1)} = -\frac{m\tau}{kT} U_x U_y \frac{\partial u_x}{\partial y} F^{(0)}. \quad (\text{A2.14})$$

La force de frottement à l'ordre un est donc donnée par :

$$\Phi^{(1)} = -\frac{m^2\tau}{kT} \frac{\partial u_x}{\partial y} \int F^{(0)} U_x^2 U_y^2 d\mathbf{U}. \quad (\text{A2.15})$$

L'équation (A2.15) s'identifie avec la loi de Newton :

$$\Phi^{(1)} = -\eta \frac{\partial u_x}{\partial y}. \quad (\text{A2.16})$$

Le coefficient de viscosité  $\eta$  s'exprime à l'aide d'intégrales gaussiennes<sup>23</sup>. Tous calculs faits, on obtient :

$$\boxed{\eta = nkT\tau.} \quad (\text{A2.17})$$

À température donnée, le coefficient de viscosité est proportionnel au produit  $n\tau$ . Or le temps de relaxation, du même ordre de grandeur que le temps de collision, varie comme celui-ci en raison inverse de la densité du gaz. Le coefficient de viscosité calculé à l'aide de l'équation de Boltzmann ne dépend donc pas, pour une température donnée, de la densité du gaz. Ce résultat a été établi et vérifié expérimentalement par J.C. Maxwell en 1860.

Le calcul précédent n'est valable que si l'équation de Boltzmann elle-même est applicable, ce qui suppose le gaz dilué, mais pas raréfié. Le libre parcours moyen doit notamment rester petit par rapport aux dimensions caractéristiques du récipient contenant le gaz, sinon les collisions sur les parois prédomineraient sur les collisions entre les molécules et la notion même de viscosité perdrait alors toute signification.

---

<sup>23</sup> L'expression de  $\eta$  fait intervenir les intégrales  $I_n = \int_0^\infty dv v^n e^{-mv^2/2kT}$  avec  $n = 0$  et  $n = 2$ . On a :

$$I_0 = \frac{1}{2} \pi^{1/2} \left( \frac{2kT}{m} \right)^{1/2}, \quad I_2 = \frac{1}{2^2} \pi^{1/2} \left( \frac{2kT}{m} \right)^{3/2}.$$

## Bibliographie

- R. BALESCU, *Statistical dynamics. Matter out of equilibrium*, Imperial College Press, London, 1997.
- R. BALIAN, *From microphysics to macrophysics*, Vol. 2, Springer-Verlag, Berlin, 1992.
- S. CHAPMAN and T.G. COWLING, *The mathematical theory of non-uniform gases*, Cambridge University Press, Cambridge, second edition, 1952.
- K. HUANG, *Statistical mechanics*, Wiley, New York, second edition, 1987.
- H.J. KREUZER, *Nonequilibrium thermodynamics and its statistical foundations*, Clarendon Press, Oxford, 1981.
- L. LANDAU et E. LIFCHITZ, *Mécanique des fluides*, Éditions Mir, Moscou, seconde édition, 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.
- R. ZWANZIG, *Nonequilibrium statistical mechanics*, Oxford University Press, Oxford, 2001.

# Chapitre 8

## Théorie de Bloch-Boltzmann du transport électronique

*L'équation de Boltzmann est au cœur de la théorie semi-classique de Bloch-Boltzmann du transport électronique dans les solides. La théorie cinétique des gaz fondée sur l'équation de Boltzmann, développée à l'origine pour les gaz classiques dilués, a en effet par la suite été adaptée avec succès au gaz d'électrons de Bloch dans les métaux et les semi-conducteurs, et cela bien qu'il ne s'agisse en l'occurrence ni d'un gaz classique (sauf dans les semi-conducteurs non dégénérés) ni d'un gaz dilué.*

*L'écriture d'une équation de Boltzmann pour les électrons dans les solides repose sur le modèle semi-classique dans lequel chaque électron est décrit par sa position  $\mathbf{r}$ , son vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  et un indice de bande  $n$ , tandis que les champs appliqués sont traités de manière classique. Les transitions interbandes sont négligées, et l'on s'intéresse à la fonction de distribution  $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$  des électrons dans une bande donnée. Dans ces conditions, on peut écrire pour la fonction de distribution électronique une équation d'évolution analogue à l'équation de Boltzmann, le terme de collision étant formulé de manière appropriée aux différents mécanismes de collision impliquant les électrons.*

*Les collisions électroniques les plus importantes sont les collisions électron-impureté et les collisions électron-phonon (c'est-à-dire les interactions des électrons avec les vibrations de réseau). Dans certains cas, il est possible de les décrire en utilisant l'approximation du temps de relaxation. L'expression microscopique de ce dernier dépend du détail du processus de collision.*

*À partir de l'équation de transport ainsi obtenue, il est possible de calculer les coefficients de transport du gaz d'électrons dans les métaux et les semi-conducteurs, et d'en discuter diverses caractéristiques, notamment la dépendance en température. On peut également traiter dans ce cadre les effets spécifiques apparaissant en présence d'un champ magnétique appliqué (effet Hall et magnétorésistance), à la condition toutefois que celui-ci ne soit pas trop intense.*

## 1. Équation de Boltzmann pour le gaz d'électrons

### 1.1. Insuffisance du modèle de Drude

Le modèle de Drude, établi en 1900, a été historiquement le premier modèle décrivant le transport électronique dans les métaux. Les électrons sont considérés comme des particules libres de masse  $m$  et de charge  $e$  effectuant des collisions avec des ions fixes. Les collisions ont pour effet de faire relaxer la vitesse moyenne des électrons avec un temps caractéristique  $\tau$  :

$$m \frac{d\langle \mathbf{v} \rangle}{dt} + m \frac{\langle \mathbf{v} \rangle}{\tau} = e \mathbf{E} \quad (1.1)$$

( $\mathbf{E}$  est un champ électrique appliqué). Le seul paramètre du modèle est le temps de relaxation  $\tau$  qui, dans l'idée originale de Drude, correspondait au temps de collision de l'électron sur les ions fixes.

En dépit de succès notables tels que la formule de Drude-Lorentz pour la conductivité électrique, le modèle de Drude souffre de défauts importants. Notamment, il ne permet pas d'expliquer la dépendance en température de la conductivité d'un métal normal<sup>1</sup> (c'est-à-dire non supraconducteur). Les défauts du modèle de Drude sont essentiellement liés au fait que les électrons y sont traités comme un gaz classique. Entre deux collisions successives, les électrons sont considérés comme libres, à l'exception de leur confinement au sein de l'échantillon. La périodicité de l'arrangement des ions, qui donne lieu à la structure de bandes du métal, n'est donc pas prise en compte. De plus, la nature physique des mécanismes de collision décrits par le temps de relaxation  $\tau$  n'est pas correctement élucidée.

Pour remédier à ces défauts, il est nécessaire de tenir compte du caractère quantique du gaz d'électrons et de la structure de bandes du métal, et de décrire convenablement les processus de collision. C'est l'objet de la théorie semi-classique du transport fondée sur le théorème de Bloch et l'équation de Boltzmann.

### 1.2. Modèle semi-classique

La dynamique des *électrons de Bloch*, évoluant dans le potentiel périodique des ions du réseau en présence d'un champ électrique et, éventuellement, d'un champ magnétique appliqués, peut être étudiée dans le cadre plus élaboré du *modèle semi-classique*. La mise en œuvre de l'équation de Boltzmann pour la fonction de distribution électronique permet ensuite de relier les propriétés de transport à la structure de bandes. L'ensemble de la procédure constitue la *théorie de Bloch-Boltzmann* du transport électronique.

---

<sup>1</sup> La résistivité (inverse de la conductivité) d'un métal normal varie proportionnellement à  $T$  à température ambiante mais suit une loi en  $T^5$ , appelée *loi de Bloch-Grüneisen*, à basse température (voir le complément 8.A).

Les électrons sont traités dans l'approximation des électrons indépendants. En l'absence de champs appliqués, les états électroniques  $|n\mathbf{k}\rangle$  sont repérés par l'indice de bande  $n$  et le vecteur d'onde  $\mathbf{k}$ . Ce sont les états propres de l'équation de Schrödinger à un électron en présence du potentiel périodique des ions. Contrairement à l'idée de Drude, ce ne sont donc pas les « collisions » avec les ions du réseau qui limitent la conductivité électrique.

Dans le modèle semi-classique, un électron<sup>2</sup> est repéré à la fois par sa position  $\mathbf{r}$ , son vecteur d'onde  $\mathbf{k}$ , et un indice de bande  $n$ . L'indice  $n$  est considéré comme une constante du mouvement (autrement dit, les transitions interbandes ne sont pas prises en compte). Le mouvement entre deux collisions d'un électron d'une bande donnée d'indice  $n$  soumis à des champs électrique et magnétique  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$  et  $\mathbf{H}(\mathbf{r}, t)$  est régi par les équations semi-classiques :

$$\begin{cases} \dot{\mathbf{r}} = \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \epsilon_n(\mathbf{k}) \\ \hbar \dot{\mathbf{k}} = e \left[ \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{c} \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) \times \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) \right], \end{cases} \quad (1.2)$$

dans lesquelles  $\mathbf{v}_n(\mathbf{k})$  et  $\epsilon_n(\mathbf{k})$  désignent respectivement la vitesse moyenne et l'énergie de l'électron dans l'état  $|n\mathbf{k}\rangle$ . Le modèle semi-classique repose donc sur la connaissance de la structure de bandes du solide. Afin qu'il soit applicable, il faut que les champs extérieurs ne soient pas trop intenses et varient suffisamment lentement dans l'espace et dans le temps pour qu'il soit justifié de considérer des paquets d'ondes électroniques et de ne pas prendre en compte les transitions interbandes.

### 1.3. Fonction de distribution des électrons d'une bande donnée

On introduit alors la fonction de distribution des électrons d'une bande donnée (en pratique, la bande de conduction d'un métal ou d'un semi-conducteur). Étant donnée la forme des équations (1.2), il convient d'utiliser la fonction de distribution<sup>3</sup>  $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$  qui, outre la position  $\mathbf{r}$  et le temps  $t$ , a pour argument le vecteur d'onde  $\mathbf{k}$ . La quantité  $2(2\pi)^{-3} f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{k}$  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 vecteur d'onde dans un élément de volume  $d\mathbf{k}$  centré en  $\mathbf{k}$ , le facteur 2 prenant en compte les deux orientations possibles du spin de l'électron<sup>4</sup>. La densité locale des électrons de la bande considérée est donnée par :

$$n(\mathbf{r}, t) = \frac{2}{(2\pi)^3} \int f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) d\mathbf{k}. \quad (1.3)$$

<sup>2</sup> 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  $\mathbf{k}$ .

<sup>3</sup> L'indice de bande étant considéré comme une constante du mouvement, nous ne le faisons pas apparaître explicitement dans l'écriture de la fonction de distribution.

<sup>4</sup> L'effet du champ magnétique sur les énergies électroniques est considéré comme négligeable.

### 1.4. Équation de Boltzmann

L'équation de Boltzmann pour la fonction de distribution  $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$  est de la forme<sup>5</sup> :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \frac{\mathbf{F}}{\hbar} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}}, \quad (1.4)$$

où  $\mathbf{F}(\mathbf{r}, t) = e[\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \times \mathbf{H}(\mathbf{r}, t)/c]$  est la force de Lorentz.

Les électrons étant des fermions, la fonction de distribution d'équilibre global à la température  $T$  est la fonction de Fermi-Dirac,

$$f_0(\epsilon_{\mathbf{k}}) = \frac{1}{1 + e^{(\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu)/kT}}, \quad (1.5)$$

où  $\mu$  désigne le potentiel chimique des électrons.

Pour résoudre l'équation (1.4) et calculer les coefficients de transport du gaz d'électrons, il est nécessaire de préciser l'expression de l'intégrale de collision  $(\partial f / \partial t)_{\text{coll}}$  pour les différents types de collisions électroniques. Il convient de tenir compte du fait que les électrons, étant des fermions, obéissent au principe d'exclusion de Pauli.

## 2. L'intégrale de collision de l'équation de Boltzmann

### 2.1. Les processus de collision

Dans l'approximation des électrons indépendants, l'interaction de Coulomb entre les électrons est prise en compte de façon moyenne dans le hamiltonien à un électron. Les écarts par rapport à cette moyenne correspondent à des interactions électron-électron. Celles-ci jouent un rôle mineur dans la conduction dans les solides<sup>6</sup>. En effet, l'écrantage dû à la présence des autres électrons et les limitations dans l'espace des phases dues au principe de Pauli font que l'on peut considérer les électrons comme n'interagissant que faiblement. Aux hautes températures, les interactions électron-électron jouent un rôle moins important que les interactions avec les vibrations thermiques des ions. Aux basses températures, sauf dans des cristaux extrêmement purs, ce sont les collisions des électrons sur les impuretés et les défauts de réseau qui limitent la conductivité. Cependant, dans les dispositifs métalliques ou semi-conducteurs de dimensions réduites et de densités de porteurs élevées, le rôle des interactions entre électrons est plus important, sans pour autant devenir dominant.

<sup>5</sup> L'indice de bande  $n$  étant fixé, nous désignerons désormais par  $v_{\mathbf{k}}$  et  $\epsilon_{\mathbf{k}}$  la vitesse moyenne et l'énergie d'un électron dans l'état  $|\mathbf{k}\rangle$ .

<sup>6</sup> Ceci différencie le gaz d'électrons dans un solide d'un gaz ordinaire, dans lequel les collisions entre les particules sont les seules à prendre en compte (mises à part les collisions sur les parois).

Les processus de collision les plus importants sont, d'une part, les collisions sur les impuretés et les défauts cristallins, et, d'autre part, les interactions avec les vibrations de réseau (collisions électron-phonon). De façon générale, les processus de collision conduisent à une modification du vecteur d'onde de l'électron (et aussi, dans certains cas, de son énergie). On dit qu'ils donnent lieu à une *diffusion*<sup>7</sup> de l'électron.

## 2.2. L'intégrale de collision

L'intégrale de collision figurant dans l'équation (1.4) fait intervenir la probabilité par unité de temps pour qu'un électron de Bloch, initialement dans un état  $|\mathbf{k}\rangle$ , soit diffusé dans un état  $|\mathbf{k}'\rangle$  (et *vice-versa*). Ces transitions sont induites par un nouveau terme de potentiel, non périodique, dans le hamiltonien à un électron.

Dans l'approximation de Born, la probabilité de transition entre un état  $|\mathbf{k}\rangle$  et un état  $|\mathbf{k}'\rangle$  est proportionnelle au carré du module de l'élément de matrice du potentiel perturbateur entre les états  $|\mathbf{k}\rangle$  et  $|\mathbf{k}'\rangle$ . Lors d'une telle transition, la quantité de mouvement et l'énergie sont globalement conservées.

Nous allons donner quelques indications sur la structure de l'intégrale de collision, tout d'abord pour la diffusion par les impuretés, puis pour la diffusion par les vibrations de réseau. Si deux ou plusieurs processus de diffusion indépendants sont en jeu, l'intégrale de collision est la somme des intégrales correspondant à chacun des processus.

## 2.3. Diffusion par les impuretés

Un atome d'impureté agit sur les électrons comme un centre diffuseur localisé. Dans la collision sur une impureté de masse  $M$ , l'électron passe d'un état  $|\mathbf{k}\rangle$  à un état  $|\mathbf{k}'\rangle$ , et l'énergie de l'impureté change de  $(\hbar|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|)^2/2M$ . Comme  $M \gg m$ , ce changement d'énergie est très petit par rapport à l'énergie initiale de l'électron. Celle-ci n'est donc pratiquement pas modifiée par ce type de diffusion, qui est dite pour cette raison élastique.

On suppose que les impuretés sont suffisamment diluées pour que l'on puisse considérer qu'un électron n'interagit qu'avec une seule impureté à la fois. Une telle collision est considérée comme locale et instantanée. Le seul paramètre nécessaire à la description de la collision est le vecteur d'onde<sup>8</sup>  $\mathbf{k}$  de l'électron. La fonction de distribution  $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$ , notée pour simplifier  $f_{\mathbf{k}}$ , représente la probabilité pour que l'état  $|\mathbf{k}\rangle$  soit occupé par un électron (la probabilité pour que l'état  $|\mathbf{k}\rangle$  soit vide est donc  $1 - f_{\mathbf{k}}$ ). Pour écrire l'intégrale de collision électron-impureté, il convient d'introduire la probabilité conditionnelle  $W_{\mathbf{k}',\mathbf{k}}dt$  pour qu'une transition de l'état  $|\mathbf{k}\rangle$  vers l'état  $|\mathbf{k}'\rangle$  se produise

<sup>7</sup> Le mot français *diffusion* est employé ici avec le sens du mot anglais *scattering*.

<sup>8</sup> Nous nous limitons ici au cas d'une collision avec une impureté non magnétique. Le spin de l'électron n'est donc pas modifié par la collision.

dans l'intervalle de temps  $dt$ . Si le potentiel d'interaction est suffisamment faible, on peut utiliser l'approximation de Born de la diffusion (ou, ce qui revient au même, la règle d'or de Fermi). On obtient ainsi l'expression du taux de transition de l'état  $|\mathbf{k}\rangle$  vers l'état  $|\mathbf{k}'\rangle$  :

$$W_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \mathbf{k}' | V_i | \mathbf{k} \rangle|^2 \delta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}'}). \quad (2.1)$$

Dans la formule (2.1),  $V_i$  désigne le potentiel d'interaction électron-impureté, et la fonction  $\delta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}'})$  exprime le fait que l'énergie de l'électron n'est pas modifiée par la collision. Les taux de transition vérifient la propriété de micro-réversibilité<sup>9</sup> :

$$W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} = W_{\mathbf{k}',\mathbf{k}}. \quad (2.2)$$

Pour obtenir la probabilité d'une transition de l'état  $|\mathbf{k}\rangle$  vers l'état  $|\mathbf{k}'\rangle$  dans l'intervalle de temps  $dt$ , compte tenu du fait 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  $f_{\mathbf{k}}(1 - f_{\mathbf{k}'})$ . L'intégrale de collision pour les collisions électron-impureté s'écrit donc :

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = \sum_{\mathbf{k}'} \left[ W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} f_{\mathbf{k}'} (1 - f_{\mathbf{k}}) - W_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} (1 - f_{\mathbf{k}'}) \right], \quad (2.3)$$

soit, en utilisant pour les vecteurs d'onde une description continue :

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int \left[ W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} f_{\mathbf{k}'} (1 - f_{\mathbf{k}}) - W_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} (1 - f_{\mathbf{k}'}) \right] d\mathbf{k}'. \quad (2.4)$$

Dans l'équation (2.4),  $V$  désigne le volume de l'échantillon.

De la propriété de micro-réversibilité résulte une simplification notable de l'intégrale de collision, qui devient une fonctionnelle linéaire de la fonction de distribution électronique :

$$\boxed{\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int W_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} (f_{\mathbf{k}'} - f_{\mathbf{k}}) d\mathbf{k}'.} \quad (2.5)$$

Le principe d'exclusion n'a donc pas d'effet sur la structure de l'intégrale de collision correspondant à des collisions élastiques (l'expression de  $(\partial f / \partial t)_{\text{coll}}$  aurait été la même en l'absence de restrictions sur l'occupation de l'état final).

<sup>9</sup> Cette propriété de symétrie se vérifie directement sur l'expression (2.1) des taux de transition dans l'approximation de Born, puisque le potentiel perturbateur  $V_i$  est hermitique. Toutefois, l'égalité des taux  $W_{\mathbf{k}',\mathbf{k}}$  et  $W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ , qui découle de l'invariance des équations microscopiques du mouvement par renversement du temps, est valable indépendamment du mode de calcul employé (donc, éventuellement, au-delà de l'approximation de Born).

#### 2.4. Diffusion par les vibrations de réseau

Les ions ne sont pas rigoureusement fixés en un arrangement périodique, mais subissent par rapport à leurs positions d'équilibre des oscillations (correspondant à des vibrations de réseau), dont l'amplitude croît avec la température. Ces oscillations donnent lieu à une diffusion des électrons, que l'on décrit généralement en termes d'interaction électron-phonon<sup>10</sup>.

La collision d'un électron avec un phonon est une diffusion inélastique dans laquelle l'énergie de l'électron n'est pas conservée. Sans traiter ici l'interaction électron-phonon, nous nous proposons de montrer comment, dans le cadre d'un modèle schématique pour les vibrations de réseau, il est possible de se faire une idée de la structure de  $(\partial f / \partial t)_{\text{coll}}$  dans le cas de collisions inélastiques<sup>11</sup>. On considère pour cela le *modèle d'Einstein*, dans lequel chaque ion est supposé vibrer comme un oscillateur harmonique, indépendamment des autres ions. Les états  $|\nu\rangle$  d'un tel oscillateur ont des énergies  $E_\nu$ . À chacun de ces états est associée la probabilité moyenne d'occupation  $p_\nu$ . À l'équilibre à la température  $T$ , on a  $p_\nu \sim e^{-E_\nu/kT}$ . La probabilité de transition par unité de temps du processus de diffusion  $\{|\mathbf{k}\rangle, \nu\} \rightarrow \{|\mathbf{k}'\rangle, \nu'\}$  est de la forme  $W_{\mathbf{k}', \mathbf{k}; \nu', \nu}$  (avec  $\nu' = \nu \pm 1$  dans le cas le plus simple où l'on néglige les processus à plusieurs quanta). 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 donc :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \sum_{\mathbf{k}', \nu, \nu'} [W_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'; \nu, \nu'} p_{\nu'} f_{\mathbf{k}'} (1 - f_{\mathbf{k}}) - W_{\mathbf{k}', \mathbf{k}; \nu', \nu} p_\nu f_{\mathbf{k}} (1 - f_{\mathbf{k}'})], \quad (2.6)$$

soit, en utilisant pour les vecteurs d'onde une description continue :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int [\Lambda_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} f_{\mathbf{k}'} (1 - f_{\mathbf{k}}) - \Lambda_{\mathbf{k}', \mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} (1 - f_{\mathbf{k}'})] d\mathbf{k}'. \quad (2.7)$$

Dans la formule (2.7), on a, comme  $\nu' = \nu \pm 1$  :

$$\Lambda_{\mathbf{k}', \mathbf{k}} = \sum_{\nu} (W_{\mathbf{k}', \mathbf{k}; \nu+1, \nu} p_\nu + W_{\mathbf{k}', \mathbf{k}; \nu, \nu+1} p_{\nu+1}). \quad (2.8)$$

L'intégrale de collision (2.7) est formellement analogue à l'intégrale de collision (2.4) pour les collisions électron-impureté. Cependant, tandis que, dans la formule (2.4),  $W_{\mathbf{k}', \mathbf{k}}$  est proportionnel à  $\delta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}'})$ , il n'en est pas ainsi de la quantité  $\Lambda_{\mathbf{k}', \mathbf{k}}$  figurant dans la formule (2.7). Cela est dû à l'inélasticité des collisions électron-phonon. La symétrie des taux de transition, c'est-à-dire la relation :

$$W_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'; \nu, \nu'} = W_{\mathbf{k}', \mathbf{k}; \nu', \nu}, \quad (2.9)$$

<sup>10</sup> L'interaction électron-phonon constitue le mécanisme principal à l'origine de la dépendance en température de la résistivité en courant continu. Lorsque la température diminue, l'amplitude des vibrations de réseau décroît. La diffusion des électrons par les impuretés et les défauts devient alors le processus de collision dominant.

<sup>11</sup> Voir aussi à ce sujet le complément 8.A.

n'implique pas en effet la symétrie des quantités  $\Lambda_{\mathbf{k}',\mathbf{k}}$  et  $\Lambda_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ . Compte tenu de la relation  $p_{\nu'}/p_{\nu} = e^{(E_{\nu}-E_{\nu'})/kT}$  et de la conservation de l'énergie totale  $\epsilon_{\mathbf{k}'} - \epsilon_{\mathbf{k}} + E'_{\nu} - E_{\nu} = 0$ , on a entre  $\Lambda_{\mathbf{k}',\mathbf{k}}$  et  $\Lambda_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$  la relation :

$$\Lambda_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} = \Lambda_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} e^{(\epsilon_{\mathbf{k}'} - \epsilon_{\mathbf{k}})/kT}. \quad (2.10)$$

Cette formule ne permet pas de simplifier davantage l'intégrale de collision, qui reste une fonctionnelle non linéaire de la fonction de distribution électronique.

### 3. L'équilibre détaillé

La distribution d'équilibre global  $f_0(\epsilon_{\mathbf{k}})$  est la solution indépendante du temps de l'équation de Boltzmann (1.4). La distribution  $f_0$  est également solution de l'équation  $(\partial f/\partial t)_{\text{coll}} = 0$ . Nous allons étudier les conséquences de cette propriété dans le cas de la diffusion par les impuretés et dans celui de la diffusion par les vibrations de réseau.

#### 3.1. Diffusion par les impuretés

Le fait que la distribution d'équilibre  $f_0$  annule l'intégrale de collision (2.5) se traduit par la relation de bilan suivante :

$$\sum_{\mathbf{k}'} W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} f_0(\epsilon_{\mathbf{k}'}) = \sum_{\mathbf{k}'} W_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} f_0(\epsilon_{\mathbf{k}}). \quad (3.1)$$

L'égalité (3.1) n'est pas seulement une propriété globale des sommes considérées, mais elle est réalisée terme à terme. On a en effet la propriété plus forte, appelée *relation de l'équilibre détaillé*<sup>12</sup> :

$$W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} f_0(\epsilon_{\mathbf{k}'}) = W_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} f_0(\epsilon_{\mathbf{k}}). \quad (3.2)$$

La formule (3.2) traduit le fait que les transitions s'équilibrent séparément pour chaque paire d'états  $\{|\mathbf{k}\rangle, |\mathbf{k}'\rangle\}$ . Cette propriété découle, d'une part, de la propriété de microréversibilité (2.2), et, d'autre part, du fait que la distribution d'équilibre  $f_0$  ne dépend que de l'énergie de l'électron.

#### 3.2. Diffusion par les vibrations de réseau

Dans le cas de processus de collision ne conservant pas l'énergie électronique, comme par exemple l'interaction des électrons avec les vibrations de réseau décrite schématiquement par l'intégrale de collision (2.7), la relation de bilan global s'écrit :

$$\sum_{\mathbf{k}'} \Lambda_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} f_0(\epsilon_{\mathbf{k}'}) [1 - f_0(\epsilon_{\mathbf{k}})] = \sum_{\mathbf{k}'} \Lambda_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} f_0(\epsilon_{\mathbf{k}}) [1 - f_0(\epsilon_{\mathbf{k}'})]. \quad (3.3)$$

<sup>12</sup> La relation de l'équilibre détaillé est une propriété très générale des systèmes à l'équilibre thermodynamique (voir le chapitre 12).

L'égalité (3.3) est en fait réalisée terme à terme :

$$\Lambda_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} f_0(\epsilon_{\mathbf{k}'}) [1 - f_0(\epsilon_{\mathbf{k}})] = \Lambda_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} f_0(\epsilon_{\mathbf{k}}) [1 - f_0(\epsilon_{\mathbf{k}'})]. \quad (3.4)$$

La relation de l'équilibre détaillé (3.4) découle de la relation (2.10) entre  $\Lambda_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$  et  $\Lambda_{\mathbf{k}',\mathbf{k}}$ , et de la forme (1.5) de la distribution de Fermi-Dirac d'équilibre.

## 4. Approximation du temps de relaxation. Linéarisation

Pour résoudre l'équation de Boltzmann (1.4), on met en œuvre chaque fois que possible, comme dans le cas des gaz classiques dilués, une méthode approchée reposant sur l'idée selon laquelle l'effet principal du terme  $(\partial f / \partial t)_{\text{coll}}$  est de faire relaxer la fonction de distribution vers une distribution d'équilibre local adaptée à la physique du problème. Dans le cas du gaz d'électrons, les distributions d'équilibre local sont des fonctions de Fermi-Dirac caractérisées par une température locale  $T(\mathbf{r}, t)$  et un potentiel chimique local  $\mu(\mathbf{r}, t)$ , et désignées pour simplifier par  $f^{(0)}(\epsilon_{\mathbf{k}})$  :

$$f^{(0)}(\epsilon_{\mathbf{k}}) = \frac{1}{1 + e^{[\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu(\mathbf{r}, t)] / kT(\mathbf{r}, t)}}. \quad (4.1)$$

Dans l'équation d'évolution de  $f_{\mathbf{k}}$ , l'intégrale de collision est ainsi écrite de manière approchée sous la forme :

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} \simeq - \frac{f_{\mathbf{k}} - f^{(0)}(\epsilon_{\mathbf{k}})}{\tau(\mathbf{k})}, \quad (4.2)$$

où  $\tau(\mathbf{k})$  est un temps de relaxation vers l'équilibre local décrit par  $f^{(0)}(\epsilon_{\mathbf{k}})$ . Ce temps dépend en général du vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  (ou simplement de l'énergie  $\epsilon_{\mathbf{k}}$  dans le cas d'un système isotrope). La dépendance du temps de relaxation par rapport à  $\mathbf{k}$  (ou à  $\epsilon_{\mathbf{k}}$ ) dépend du détail des mécanismes de collision<sup>13</sup>.

Le gaz d'électrons peut être soumis à des champs électrique et magnétique, ainsi qu'à un gradient de potentiel chimique et à un gradient de température. Le champ électrique et le champ magnétique agissent très différemment sur les électrons : 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 recherche la solution de l'équation de Boltzmann sous la forme :

$$f_{\mathbf{k}} \simeq f^{(0)}(\epsilon_{\mathbf{k}}) + f_{\mathbf{k}}^{(1)}, \quad f_{\mathbf{k}}^{(1)} \ll f^{(0)}(\epsilon_{\mathbf{k}}). \quad (4.3)$$

Le terme  $f_{\mathbf{k}}^{(1)}$  est du premier ordre par rapport aux perturbations créées par le champ électrique, le gradient de potentiel chimique et le gradient de température, mais contient des termes de tous les ordres en champ magnétique.

<sup>13</sup> Le calcul microscopique des temps de relaxation sera effectué dans le complément 8.A.

Dans le terme de l'équation (1.4) contenant explicitement le 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 :

$$\nabla_{\mathbf{k}} f^{(0)} = \hbar \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}}. \quad (4.4)$$

Le terme en produit mixte  $(\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \times \mathbf{H}) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f^{(0)}$  est donc nul.

En identifiant les termes du premier ordre en perturbations, on obtient, à partir de l'équation (1.4) pour  $f_{\mathbf{k}}$ , l'équation aux dérivées partielles linéaire satisfaite par  $f_{\mathbf{k}}^{(1)}$  :

$$\frac{\partial f_{\mathbf{k}}^{(1)}}{\partial t} + \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \left( \frac{\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu}{T} \nabla_{\mathbf{r}} T + \nabla_{\mathbf{r}} \mu - e \mathbf{E} \right) \left( - \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}} \right) + \frac{e}{\hbar c} (\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \times \mathbf{H}) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}}^{(1)} = - \frac{f_{\mathbf{k}}^{(1)}}{\tau(\mathbf{k})}. \quad (4.5)$$

L'équation de Boltzmann linéarisée (4.5) est à la base de l'étude des phénomènes de transport linéaires en régime semi-classique. Elle permet notamment, en présence d'un champ électrique et d'un gradient de température, de calculer la conductivité électrique, la conductivité thermique et les coefficients thermoélectriques<sup>14</sup>. Elle permet aussi d'analyser les phénomènes de transport en présence de champ magnétique (effet Hall, magnétorésistance longitudinale ou transverse) dans le régime semi-classique.

## 5. Conductivité électrique

La théorie de Bloch-Boltzmann repose sur la connaissance de la structure de bandes. Nous nous plaçons ici dans le cas simple d'électrons appartenant à une seule bande non complètement remplie, la bande de conduction d'un métal ou d'un semi-conducteur. Cette bande est décrite dans l'approximation de la masse effective, le tenseur de masse effective étant supposé proportionnel à la matrice unité. La loi de dispersion de l'énergie électronique s'écrit  $\epsilon_{\mathbf{k}} = \hbar^2 k^2 / 2m^*$ , le bas de la bande de conduction étant pris comme origine des énergies. La vitesse de l'électron dans l'état  $|\mathbf{k}\rangle$  est  $\mathbf{v}_{\mathbf{k}} = \hbar \mathbf{k} / m^*$ .

On suppose qu'il existe un champ électrique appliqué  $\mathbf{E}$  uniforme dans l'espace et constant dans le temps, et qu'il n'y a pas de gradient de température ou de potentiel chimique, ni de champ magnétique appliqué. En régime stationnaire, l'équation (4.5) s'écrit dans ce cas :

$$(\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot e \mathbf{E}) \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}} = - \frac{f_{\mathbf{k}}^{(1)}}{\tau(\epsilon_{\mathbf{k}})} \quad (5.1)$$

(nous supposons ici que le temps de relaxation est une fonction de l'énergie).

<sup>14</sup> Le calcul de la conductivité thermique et des coefficients thermoélectriques est effectué dans le complément 8.B.

La distribution d'équilibre local pertinente est la distribution de Fermi-Dirac  $f_0(\epsilon_{\mathbf{k}})$ . On obtient donc<sup>15</sup>, à partir de l'équation (5.1) :

$$f_{\mathbf{k}}^{(1)} = e\tau(\epsilon)(\mathbf{v} \cdot \mathbf{E}) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right). \quad (5.2)$$

La densité de courant électrique  $\mathbf{J}$  se calcule à partir de  $f_{\mathbf{k}}$  via l'intégrale :

$$\mathbf{J} = \frac{2e}{(2\pi)^3} \int f_{\mathbf{k}} \mathbf{v} d\mathbf{k}. \quad (5.3)$$

La distribution d'équilibre ne contribue pas au courant. Celui-ci s'écrit :

$$\mathbf{J} = \frac{e^2}{4\pi^3} \int \tau(\epsilon) \mathbf{v}(\mathbf{v} \cdot \mathbf{E}) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) d\mathbf{k}. \quad (5.4)$$

### 5.1. Expression générale de la conductivité

La formule (5.4) permet de calculer le tenseur de conductivité  $\underline{\sigma}$  intervenant dans la loi d'Ohm  $\mathbf{J} = \underline{\sigma} \cdot \mathbf{E}$ . Avec la relation de dispersion choisie, ce tenseur est proportionnel à la matrice unité :  $\sigma_{\alpha\beta} = \sigma \delta_{\alpha\beta}$ .

Pour effectuer le calcul de  $\sigma$ , il est commode d'introduire la densité d'états en énergie des électrons, notée  $n(\epsilon)$ , et d'écrire une composante quelconque de  $\mathbf{J}$ , par exemple  $J_x$ , sous la forme d'une intégrale sur l'énergie :

$$J_x = e^2 \int_0^\infty v_x^2 E_x \tau(\epsilon) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) n(\epsilon) d\epsilon. \quad (5.5)$$

Compte tenu de la relation de dispersion  $\epsilon = m^* v^2 / 2$ , la conductivité électrique s'écrit :

$$\sigma = \frac{2e^2}{3m^*} \int_0^\infty \epsilon n(\epsilon) \tau(\epsilon) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) d\epsilon. \quad (5.6)$$

Il convient de faire apparaître dans l'expression de  $\sigma$  la densité des électrons,  $n = \int_0^\infty n(\epsilon) f_0(\epsilon) d\epsilon$ , qui s'écrit aussi, en termes de la densité d'états intégrée  $N(\epsilon) = \int_0^\epsilon n(\epsilon') d\epsilon'$ , sous la forme  $n = \int_0^\infty N(\epsilon) (-\partial f_0 / \partial \epsilon) d\epsilon$ . On obtient ainsi :

$$\sigma = \frac{2ne^2}{3m^*} \frac{\int_0^\infty \epsilon n(\epsilon) \tau(\epsilon) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) d\epsilon}{\int_0^\infty N(\epsilon) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) d\epsilon}. \quad (5.7)$$

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'expression (5.7) de la conductivité sous une forme analogue à la formule de Drude-Lorentz :

$$\boxed{\sigma = \frac{ne^2 \langle \tau \rangle}{m^*}}. \quad (5.8)$$

<sup>15</sup> Dorénavant, l'énergie et la vitesse de l'électron dans l'état  $|\mathbf{k}\rangle$  sont désignées simplement par  $\epsilon$  et  $\mathbf{v}$  (au lieu de  $\epsilon_{\mathbf{k}}$  et  $\mathbf{v}_{\mathbf{k}}$ ).

La mobilité de dérive des électrons a alors pour expression :

$$\mu_D = \frac{e\langle\tau\rangle}{m^*}. \tag{5.9}$$

Dans les formules (5.8) et (5.9), la notation  $\langle\tau\rangle$  désigne un temps de relaxation moyen défini par :

$$\langle\tau\rangle = \frac{\int_0^\infty \tau(\epsilon)\epsilon^{3/2}\left(-\frac{\partial f_0}{\partial\epsilon}\right) d\epsilon}{\int_0^\infty \epsilon^{3/2}\left(-\frac{\partial f_0}{\partial\epsilon}\right) d\epsilon}. \tag{5.10}$$

Nous nous proposons de préciser l'expression de  $\langle\tau\rangle$  dans deux cas, celui d'un gaz d'électrons fortement dégénéré (métal) et celui d'un gaz d'électrons non dégénéré (semi-conducteur non dégénéré).

### 5.2. Métal

De manière générale, compte tenu de la forme analytique de la fonction de Fermi-Dirac  $f_0(\epsilon)$ , on peut, pour une fonction de l'énergie  $\Phi(\epsilon)$  lentement variable sur un intervalle d'énergie  $|\epsilon - \mu| \simeq kT$  et ne divergeant pas plus rapidement qu'une puissance de  $\epsilon$  lorsque  $\epsilon \rightarrow \infty$ , écrire le *développement de Sommerfeld* :

$$\int_0^\infty \Phi(\epsilon)\left(-\frac{\partial f_0}{\partial\epsilon}\right) d\epsilon = \Phi(\mu) + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2\frac{\partial^2\Phi}{\partial\epsilon^2}\Bigg|_{\epsilon=\mu} + \dots, \quad kT \ll \mu. \tag{5.11}$$

À basse température, l'opposé de la dérivée de la fonction de Fermi-Dirac agit donc en première approximation comme une fonction delta centrée au potentiel chimique à température nulle, c'est-à-dire au niveau de Fermi  $\epsilon_F$  :

$$-\frac{\partial f_0}{\partial\epsilon} \simeq \delta(\epsilon - \epsilon_F), \quad kT \ll \epsilon_F. \tag{5.12}$$

À des termes d'ordre  $(kT/\epsilon_F)^2$  près, les intégrales intervenant dans la formule (5.10) peuvent donc, dans le cas d'un métal, être évaluées à  $T = 0$ . On a ainsi approximativement :

$$\langle\tau\rangle \simeq \tau(\epsilon_F). \tag{5.13}$$

Seule intervient dans l'expression de la conductivité électrique d'un métal la valeur du temps de relaxation au niveau de Fermi :

$$\sigma = \frac{ne^2\tau(\epsilon_F)}{m^*}. \tag{5.14}$$

### 5.3. Semi-conducteur non dégénéré

La fonction de distribution  $f_0(\epsilon)$  est dans ce cas la fonction de Maxwell-Boltzmann, de la forme :

$$f_0(\epsilon) = Ae^{-\beta\epsilon}, \quad \beta = (kT)^{-1}. \quad (5.15)$$

On a :

$$-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} = A\beta e^{-\beta\epsilon}. \quad (5.16)$$

Le temps de relaxation dépend généralement de l'énergie selon une loi de puissance du type  $\tau(\epsilon) \propto \epsilon^s$ , la valeur de  $s$  étant liée à la nature du processus de collision<sup>16</sup>. La formule (5.10) s'écrit donc :

$$\langle \tau \rangle \propto \frac{\int_0^\infty \epsilon^s \epsilon^{3/2} e^{-\beta\epsilon} d\epsilon}{\int_0^\infty \epsilon^{3/2} e^{-\beta\epsilon} d\epsilon}. \quad (5.17)$$

On en déduit :

$$\langle \tau \rangle \propto (kT)^s \frac{\Gamma(\frac{5}{2} + s)}{\Gamma(\frac{5}{2})}, \quad (5.18)$$

où  $\Gamma$  désigne la fonction gamma d'Euler. La dépendance en température de  $\langle \tau \rangle$  et de  $\mu_D$  reflète la dépendance en énergie du temps de relaxation.

## 6. Transport semi-classique en présence de champ magnétique

Les propriétés de transport d'un métal ou d'un semi-conducteur sont profondément modifiées par l'application d'un champ magnétique. Nous nous intéressons ici à la configuration transverse, dans laquelle un champ électrique  $\mathbf{E} = (E_x, E_y, 0)$  et un champ magnétique  $\mathbf{H} = (0, 0, H)$ , perpendiculaire à  $\mathbf{E}$ , sont appliqués à l'échantillon. Les hypothèses sur les porteurs de charge et la structure de bandes sont les mêmes que précédemment. La température et le potentiel chimique sont supposés uniformes.

Soumis à un champ magnétique  $\mathbf{H}$ , un électron libre décrit une hélice avec une fréquence angulaire  $\omega_c = |e|H/mc$ , appelée *pulsation cyclotron*. Dans le cas d'une structure de bandes décrite dans l'approximation de la masse effective,  $m$  doit être remplacé par  $m^*$  dans l'expression de  $\omega_c$ . En présence d'un champ magnétique, la théorie semi-classique du transport n'est applicable que si l'on a  $\hbar\omega_c \ll kT$ . Si cette condition n'est pas vérifiée, la quantification des niveaux électroniques en niveaux de Landau doit être prise en compte. L'équation de Boltzmann, dans laquelle le champ magnétique n'intervient que via la force de Lorentz, cesse alors d'être valable, et il faut recourir à une théorie purement quantique du transport électronique<sup>17</sup>.

<sup>16</sup> Voir le complément 8.A.

<sup>17</sup> Les fondements de la théorie quantique du transport électronique seront exposés au chapitre 15.

Nous nous limitons ici au transport semi-classique décrit par l'équation de Boltzmann linéarisée (4.5). Le champ  $\mathbf{E}$  étant perpendiculaire à  $\mathbf{H}$ , il en est de même du courant  $\mathbf{J}$ . La relation linéaire entre  $\mathbf{J}$  et  $\mathbf{E}$  peut s'écrire, soit sous la forme de la loi d'Ohm  $\mathbf{J} = \underline{\sigma} \cdot \mathbf{E}$ , soit, inversement, sous la forme :

$$\mathbf{E} = \underline{\rho} \cdot \mathbf{J}, \quad (6.1)$$

où  $\underline{\rho}$  est le tenseur de résistivité. Les composantes des tenseurs  $\underline{\sigma}$  et  $\underline{\rho}$  dépendent du champ magnétique. En introduisant le temps de collision<sup>18</sup>  $\tau$ , on peut, tout en restant à l'intérieur du régime semi-classique défini par la condition  $\hbar\omega_c \ll kT$ , distinguer deux régimes différents de champ magnétique. Si  $\omega_c\tau \gg 1$ , l'électron décrit plusieurs pas de l'hélice cyclotron entre deux collisions successives. Le champ magnétique est alors considéré comme fort<sup>19</sup>. Dans le cas contraire, il est dit faible.

### 6.1. Modèle de Drude en champ magnétique transverse

Lorsque le temps de relaxation ne dépend pas de l'énergie, le tenseur  $\underline{\sigma}$  peut se calculer dans le cadre du modèle de Drude. La vitesse moyenne des électrons de masse effective  $m^*$  obéit à l'équation de mouvement :

$$m^* \frac{d\langle \mathbf{v} \rangle}{dt} + m^* \frac{\langle \mathbf{v} \rangle}{\tau} = e \left[ \mathbf{E} + \frac{1}{c} \langle \mathbf{v} \rangle \times \mathbf{H} \right], \quad (6.2)$$

d'où l'on déduit le courant  $\mathbf{J} = ne\langle \mathbf{v} \rangle$ . En régime stationnaire, on obtient ainsi les expressions du tenseur de conductivité,

$$\underline{\sigma} = \frac{ne^2\tau}{m^*} \begin{pmatrix} \frac{1}{1 + \omega_c^2\tau^2} & -\frac{\omega_c\tau}{1 + \omega_c^2\tau^2} \\ \frac{\omega_c\tau}{1 + \omega_c^2\tau^2} & \frac{1}{1 + \omega_c^2\tau^2} \end{pmatrix}, \quad (6.3)$$

et du tenseur de résistivité :

$$\underline{\rho} = \frac{m^*}{ne^2\tau} \begin{pmatrix} 1 & \omega_c\tau \\ -\omega_c\tau & 1 \end{pmatrix}. \quad (6.4)$$

La *conductivité longitudinale*  $\sigma_{xx}$  est une fonction paire de  $H$ , tandis que la *conductivité transverse*  $\sigma_{xy}$  est une fonction impaire de  $H$ . On vérifie la relation d'Onsager :

$$\sigma_{xy}(\mathbf{H}) = \sigma_{yx}(-\mathbf{H}). \quad (6.5)$$

<sup>18</sup> La notation  $\tau$  désigne ici une valeur typique du temps de relaxation  $\tau(\epsilon)$ .

<sup>19</sup> Il s'agit d'un régime de champ magnétique fort, mais permettant toutefois de rester dans le domaine du transport semi-classique. Les deux conditions  $\hbar\omega_c \ll kT$  et  $\omega_c\tau \gg 1$  doivent être vérifiées simultanément, ce qui implique l'inégalité  $\hbar/\tau \ll kT$  (voir à ce sujet la discussion du paragraphe 7).

En l'absence de collisions, ce qui, dans le modèle de Drude, se traduit par  $\tau$  infini, le tenseur de conductivité s'écrit simplement<sup>20</sup> :

$$\sigma = \frac{ne^2}{m^*} \begin{pmatrix} 0 & -\omega_c^{-1} \\ \omega_c^{-1} & 0 \end{pmatrix}. \quad (6.6)$$

Pour tenir compte de la dépendance en énergie du temps de relaxation, il est nécessaire de faire appel à l'équation de Boltzmann.

## 6.2. Fonction de distribution au premier ordre

En régime stationnaire, l'équation (4.5) s'écrit, pour ce problème :

$$\mathbf{v} \cdot e\mathbf{E} \left( \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) + \frac{e}{\hbar c} (\mathbf{v} \times \mathbf{H}) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}}^{(1)} = -\frac{f_{\mathbf{k}}^{(1)}}{\tau(\epsilon)}. \quad (6.7)$$

Par analogie avec la solution (5.2) en présence du champ électrique seul, on recherche  $f_{\mathbf{k}}^{(1)}$  sous la forme :

$$f_{\mathbf{k}}^{(1)} = \mathbf{v} \cdot \mathbf{C}(\epsilon) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right), \quad (6.8)$$

où  $\mathbf{C}(\epsilon)$  est un vecteur à déterminer. En introduisant l'expression (6.8) de  $f_{\mathbf{k}}^{(1)}$  dans l'équation (6.7), on obtient pour le vecteur  $\mathbf{C}$  l'équation :

$$\frac{e}{m^*c} \mathbf{C} \cdot (\mathbf{v} \times \mathbf{H}) + \frac{\mathbf{C} \cdot \mathbf{v}}{\tau(\epsilon)} = e\mathbf{E} \cdot \mathbf{v}. \quad (6.9)$$

L'équation (6.9) devant être vérifiée quelle que soit la vitesse  $\mathbf{v}$ , le vecteur  $\mathbf{C}$  doit être solution de l'équation :

$$\boldsymbol{\omega}_c \times \mathbf{C} = \frac{\mathbf{C}}{\tau(\epsilon)} - e\mathbf{E}, \quad \boldsymbol{\omega}_c = -e\mathbf{H}/m^*c. \quad (6.10)$$

En configuration de champ magnétique transverse, l'équation (6.10) a pour solution :

$$\mathbf{C} = \frac{e\tau^2(\epsilon)}{1 + \omega_c^2\tau^2(\epsilon)} \left[ \frac{\mathbf{E}}{\tau(\epsilon)} + \boldsymbol{\omega}_c \times \mathbf{E} \right]. \quad (6.11)$$

On en déduit  $f_{\mathbf{k}}^{(1)}$  :

$$f_{\mathbf{k}}^{(1)} = \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \frac{e\tau^2(\epsilon)}{1 + \omega_c^2\tau^2(\epsilon)} \left[ \frac{\mathbf{E} \cdot \mathbf{v}}{\tau(\epsilon)} + (\boldsymbol{\omega}_c \times \mathbf{E}) \cdot \mathbf{v} \right]. \quad (6.12)$$

<sup>20</sup> La situation décrite ici est très différente de la situation sans champ magnétique, dans laquelle la conductivité  $\sigma = ne^2\tau/m^*$  devient infinie en l'absence de collisions.

### 6.3. Tenseur de conductivité

En utilisant la formule (5.3) pour le courant, dans laquelle seule  $f_{\mathbf{k}}^{(1)}$  contribue à l'intégrale, et l'expression (6.12) de  $f_{\mathbf{k}}^{(1)}$ , on obtient l'expression du tenseur de conductivité en configuration de champ magnétique transverse :

$$\sigma = \frac{ne^2}{m^*} \begin{pmatrix} \left\langle \frac{\tau}{1 + \omega_c^2 \tau^2} \right\rangle & -\left\langle \frac{\omega_c \tau^2}{1 + \omega_c^2 \tau^2} \right\rangle \\ \left\langle \frac{\omega_c \tau^2}{1 + \omega_c^2 \tau^2} \right\rangle & \left\langle \frac{\tau}{1 + \omega_c^2 \tau^2} \right\rangle \end{pmatrix}. \quad (6.13)$$

Dans la formule (6.13), le symbole  $\langle \dots \rangle$  a la même signification que dans la formule (5.10). Le résultat (6.13) a la même structure que le résultat du modèle de Drude (formule (6.3)). Cependant, à la différence de ce dernier, il permet de prendre en compte la dépendance en énergie du temps de relaxation.

Nous allons analyser, dans le régime semi-classique, les effets spécifiques dus à la présence du champ magnétique, c'est-à-dire l'effet Hall et la magnéto-résistance transverse.

### 6.4. Effet Hall

On considère un barreau de géométrie parallélépipédique allongé selon l'axe  $Ox$ . Le champ électrique est appliqué parallèlement à l'axe  $Ox$ , et le champ magnétique parallèlement à l'axe  $Oz$  (Fig. 1).

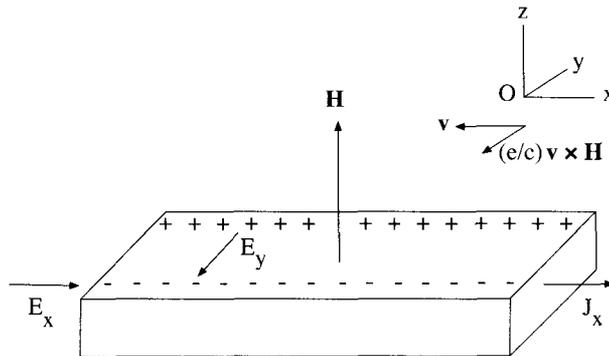


Fig. 1. Schéma de l'expérience de Hall.

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 la présence du champ magnétique. L'existence de ce champ électrique constitue l'*effet Hall*, découvert par E.H. Hall en 1879.

Les porteurs de charge (électrons ou trous<sup>21</sup>), défléchis par le champ magnétique dans la direction de l'axe  $Oy$ , tendent 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. Nous supposons ici que le champ magnétique est faible ( $\omega_c\tau \ll 1$ ). Le tenseur (6.13) s'écrit alors :

$$\underline{\sigma} = \frac{nq^2}{m^*} \begin{pmatrix} \langle \tau \rangle & -\omega_c \langle \tau^2 \rangle \\ \omega_c \langle \tau^2 \rangle & \langle \tau \rangle \end{pmatrix}. \quad (6.14)$$

La valeur prise dans ces conditions par le champ de Hall  $E_y$  s'obtient en écrivant que le courant  $J_y = \sigma_{yx}E_x + \sigma_{yy}E_y$  est nul. On pose habituellement

$$E_y = -E_x \operatorname{tg} \theta_H, \quad (6.15)$$

où  $\theta_H$  est l'angle de Hall. Pour  $\omega_c\tau \ll 1$ , on a :

$$\theta_H = \omega_c \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle}. \quad (6.16)$$

La mesure de l'effet Hall est en fait une mesure de la composante  $\rho_{yx}$  du tenseur de résistivité. Comme  $J_y = 0$ , on a en effet :

$$\rho_{yx} = \frac{E_y}{J_x}. \quad (6.17)$$

Il est usuel d'introduire le coefficient de Hall  $R_H$  défini par :

$$\rho_{yx} = R_H H. \quad (6.18)$$

Pour  $\omega_c\tau \ll 1$ , on a :

$$R_H = \frac{1}{nqc} \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle^2}. \quad (6.19)$$

Nous allons donner les expressions explicites de  $R_H$  dans un métal et dans un semi-conducteur non dégénéré.

- *Métal*

Dans le cas d'un métal, on a :

$$\langle \tau \rangle = \tau(\epsilon_F), \quad \langle \tau^2 \rangle = \tau^2(\epsilon_F). \quad (6.20)$$

---

<sup>21</sup> Nous supposons ici 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  $q = -e$ .

Les porteurs de charge étant des électrons, il vient :

$$R_H = \frac{1}{nec}. \quad (6.21)$$

Le coefficient de Hall d'un métal ne dépend donc d'aucun autre paramètre que la densité des électrons.

• *Semi-conducteur non dégénéré*

Le signe du coefficient de Hall permet d'obtenir celui de la charge des porteurs. En prenant pour la dépendance en énergie du temps de relaxation une loi de puissance du type  $\tau(\epsilon) \propto \epsilon^s$ , on obtient :

$$R_H = \frac{1}{nqc} \frac{\Gamma(\frac{5}{2} + 2s)\Gamma(\frac{5}{2})}{[\Gamma(\frac{5}{2} + s)]^2}. \quad (6.22)$$

La valeur de  $R_H$  dépend de l'exposant caractérisant la loi  $\tau(\epsilon)$ .

### 6.5. Magnétorésistance transverse

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  $Ox$  augmente. C'est le phénomène de *magnétorésistance*. Dans la géométrie considérée, la magnétorésistance est dite *transverse*.

La magnétorésistance est un effet pair en champ magnétique. Pour la calculer, il est nécessaire de revenir à la formule (6.13) pour le tenseur de conductivité, d'où l'on déduit les expressions de  $J_x$  et  $J_y$  :

$$\begin{cases} J_x = \frac{ne^2}{m^*} \left[ \left\langle \frac{\tau}{1 + \omega_c^2 \tau^2} \right\rangle E_x - \left\langle \frac{\omega_c \tau^2}{1 + \omega_c^2 \tau^2} \right\rangle E_y \right] \\ J_y = \frac{ne^2}{m^*} \left[ \left\langle \frac{\omega_c \tau^2}{1 + \omega_c^2 \tau^2} \right\rangle E_x + \left\langle \frac{\tau}{1 + \omega_c^2 \tau^2} \right\rangle E_y \right]. \end{cases} \quad (6.23)$$

Dans le cas  $\omega_c \tau \ll 1$ , la magnétorésistance est, à l'ordre le plus bas en champ magnétique, un effet d'ordre  $H^2$ . En développant les formules (6.23) au second ordre en  $H$  et en tenant compte de ce que, comme précédemment, le courant  $J_y$  est nul, on obtient :

$$J_x = \frac{ne^2}{m^*} \left[ \langle \tau \rangle - \omega_c^2 \langle \tau^3 \rangle + \omega_c^2 \frac{\langle \tau^2 \rangle^2}{\langle \tau \rangle} \right] E_x. \quad (6.24)$$

La modification relative, due à la présence du champ magnétique, de la conductivité longitudinale est du second ordre en  $H$  :

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = -\omega_c^2 \frac{\langle \tau \rangle \langle \tau^3 \rangle - \langle \tau^2 \rangle^2}{\langle \tau \rangle^2}, \quad \omega_c \tau \ll 1. \quad (6.25)$$

Dans le cas  $\omega_c\tau \gg 1$ , il y a saturation de la magnéto-résistance. La modification relative de la conductivité longitudinale devient indépendante du champ magnétique :

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \frac{\langle\tau^{-1}\rangle^{-1} - \langle\tau\rangle}{\langle\tau\rangle}, \quad \omega_c\tau \gg 1. \quad (6.26)$$

Le modèle de Drude, dans lequel le temps de relaxation est considéré comme constant, ne permet pas de décrire cet effet (les formules (6.25) et (6.26) avec  $\tau$  constant conduisent l'une comme l'autre à  $\Delta\sigma = 0$ ).

## 7. Limites de validité de la théorie de Bloch-Boltzmann

### 7.1. Séparation des échelles de temps

Pour que l'équation de Boltzmann pour les électrons de Bloch soit valable, il est nécessaire de pouvoir considérer, comme dans le cas des gaz classiques dilués, les collisions comme locales et instantanées. En particulier, la durée  $\tau_0$  d'une collision doit être beaucoup plus petite que le temps de collision  $\tau$  :  $\tau_0 \ll \tau$ . En d'autres termes, ces deux échelles de temps doivent être bien séparées.

En pratique,  $\tau_0$  ne devient comparable à  $\tau$  que dans des métaux très impurs ou dans des liquides. Ce sont par conséquent des systèmes dans lesquels la théorie du transport électronique est plus délicate.

### 7.2. Limitations quantiques

Il est également nécessaire de tenir compte de l'existence de limitations proprement quantiques.

Le taux de transition d'un état  $|\mathbf{k}\rangle$  vers un état  $|\mathbf{k}'\rangle$  est calculé en utilisant l'approximation de Born ou la règle d'or de Fermi. Pour pouvoir considérer une collision unique, il faut supposer que l'intervalle de temps  $\Delta t$  sur lequel on étudie l'évolution de la fonction de distribution est beaucoup plus petit que le temps de collision  $\tau$ , autrement dit que  $\hbar/\tau$  est une quantité très petite par rapport à une énergie électronique typique. Dans un semi-conducteur non dégénéré, cette condition s'écrit sous la forme du *critère de Peierls* :

$$\frac{\hbar}{\tau} \ll kT. \quad (7.1)$$

Dans un métal, l'inégalité (7.1) est violée. Cependant, selon une remarque de L. Landau, au lieu de  $kT$ , c'est l'énergie de Fermi  $\epsilon_F$  qui doit être prise en considération dans ce cas lorsque l'échantillon est de dimensions macroscopiques. La condition de validité de la théorie de Bloch-Boltzmann s'écrit donc dans un métal sous la forme :

$$\frac{\hbar}{\tau(\epsilon_F)} \ll \epsilon_F, \quad (7.2)$$

ce qui représente une condition beaucoup moins restrictive que ne le serait l'inégalité (7.1). La condition (7.2) peut être réécrite de manière équivalente sous la forme du *critère de Ioffe-Regel* :

$$k_F \ell \gg 1. \quad (7.3)$$

Dans la formule (7.3),  $k_F$  est le vecteur d'onde de Fermi, et  $\ell \sim \hbar k_F \tau(\epsilon_F)/m$  le *libre parcours moyen élastique*<sup>22</sup> des électrons. Lorsque le critère (7.3) est vérifié, la théorie de Bloch-Boltzmann est applicable. Lorsque le désordre augmente et que cette condition n'est plus satisfaite, des effets d'interférences quantiques, tels que la *localisation faible*, peuvent apparaître et modifier profondément les propriétés de transport<sup>23</sup>. Ces effets ont été mis en évidence dans des systèmes de petites dimensions, appelés *systèmes mésoscopiques*, dans lesquels le spectre des états électroniques est discret, et le mouvement électronique cohérent (ce qui signifie que, si un électron peut se propager dans le système sans subir de diffusions inélastiques, sa fonction d'onde conserve une phase définie).

### 7.3. Équation maîtresse de Pauli et équation de Boltzmann

La théorie quantique du transport, développée notamment par R. Kubo, fait intervenir la matrice densité des électrons, dont il faut étudier l'évolution en présence des champs extérieurs et des diverses interactions<sup>24</sup>. Les éléments diagonaux de la matrice densité peuvent être interprétés en termes de probabilités moyennes d'occupation des états. Leur analogue semi-classique est la fonction de distribution électronique. La discussion de la validité de l'équation de Boltzmann se ramène ainsi à la discussion des hypothèses permettant de ne pas prendre en compte les éléments non diagonaux de la matrice densité.

La première déduction de l'équation de Boltzmann à partir de la mécanique quantique a été proposée par W. Pauli en 1928, moyennant l'*hypothèse des phases aléatoires*<sup>25</sup>, selon laquelle les phases des amplitudes quantiques sont distribuées au hasard à chaque instant. W. Pauli a ainsi obtenu pour les éléments diagonaux de la matrice densité une équation d'évolution irréversible, l'*équation maîtresse de Pauli*. Celle-ci ne fait intervenir que les éléments diagonaux de la matrice densité, et a pour analogue semi-classique l'équation de Boltzmann pour la fonction de distribution.

---

<sup>22</sup> Le libre parcours moyen élastique est relatif aux collisions qui ne modifient pas l'énergie de l'électron, telles que les collisions électron-impureté.

<sup>23</sup> Voir le complément 15.A.

<sup>24</sup> Voir le chapitre 15.

<sup>25</sup> L'hypothèse des phases aléatoires est l'analogie quantique de l'hypothèse du chaos moléculaire de la théorie cinétique des gaz classiques dilués (voir le chapitre 9).

## Bibliographie

- N.W. ASHCROFT and N.D. MERMIN, *Solid state physics*, W.B. Saunders Company, Philadelphia, 1976.
- C. COHEN-TANNOUJJI, B. DIU et F. LALOË, *Mécanique quantique*, Tome 2, Hermann, Paris, 1973.
- D.K. FERRY, *Semiconductor transport*, Taylor & Francis, London, 2000.
- 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, second edition, 1985.
- P. KIRÉEV, *La physique des semi-conducteurs*, 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.
- 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, third edition, 2003.
- J.M. ZIMAN, *Electrons and phonons: the theory of transport phenomena in solids*, Clarendon Press, Oxford, 1960. Published in the Oxford Classic Series, Oxford, 2001.
- J.M. ZIMAN, *Principles of the theory of solids*, Cambridge University Press, second edition, 1972.

## Références

- P. DRUDE, Zur Elektronentheorie. I, *Annalen der Physik* **1**, 566 (1900) ; Zur Elektronentheorie. II, *Annalen der Physik* **3**, 369 (1900).
- D.A. GREENWOOD, The Boltzmann equation in the theory of electrical conduction in metals, *Proc. Phys. Soc. London* **71**, 585 (1958).
- W. PAULI, dans *Probleme der Modernen Physik*, S. Hirzel, Leipzig, 1928 ; reproduit dans *Collected scientific papers by W. Pauli* (R. KRONIG and V.E. WEISSKOPF Editors), Interscience, New York (1964).

# Complément 8.A

## Processus de collision

### 1. Introduction

L'un des buts de l'étude des processus de collision est d'élucider la nature microscopique des mécanismes limitant le transport électronique et d'obtenir ainsi, lorsque c'est possible, une expression du temps de relaxation associé à l'intégrale de collision. Pour les collisions élastiques dans un système isotrope, telles que les collisions électron-impureté et les collisions électron-phonon acoustique de grande longueur d'onde, ce temps peut être défini et calculé microscopiquement, à la condition que le taux de transition  $W_{\mathbf{k}',\mathbf{k}}$  de l'état  $|\mathbf{k}\rangle$  vers l'état  $|\mathbf{k}'\rangle$  ne dépende que du module de  $\mathbf{k}$  et de l'angle entre les vecteurs  $\mathbf{k}$  et  $\mathbf{k}'$ . Le temps de relaxation ne dépend alors que de l'énergie  $\epsilon_{\mathbf{k}}$  de l'électron, quantité conservée lors de la collision. La loi  $\tau(\epsilon_{\mathbf{k}})$  une fois déterminée, les coefficients de transport peuvent être obtenus explicitement.

### 2. Diffusion des électrons par les impuretés

Nous considérons, ici encore, des électrons appartenant à une seule bande non complètement remplie, décrite dans l'approximation de la masse effective. Le tenseur de masse effective est supposé proportionnel à la matrice unité.

#### 2.1. Temps de relaxation pour des collisions élastiques

Dans le cas de collisions élastiques telles que les collisions électron-impureté, l'intégrale de collision de l'équation de Boltzmann est de la forme :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int W_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} (f_{\mathbf{k}'} - f_{\mathbf{k}}) d\mathbf{k}'. \quad (2.1)$$

Si les écarts à l'équilibre local restent petits, on recherche la solution de l'équation de Boltzmann sous la forme  $f_{\mathbf{k}} \simeq f^{(0)}(\epsilon_{\mathbf{k}}) + f_{\mathbf{k}}^{(1)}$ , où  $f_{\mathbf{k}}^{(1)}$  est une correction du premier ordre par rapport aux perturbations qui font s'écarter

le système de l'équilibre local décrit par  $f^{(0)}(\epsilon_{\mathbf{k}})$ . L'élasticité des collisions entraînant l'égalité  $f^{(0)}(\epsilon_{\mathbf{k}}) = f^{(0)}(\epsilon_{\mathbf{k}'})$ , on a :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int W_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} (f_{\mathbf{k}'}^{(1)} - f_{\mathbf{k}}^{(1)}) d\mathbf{k}'. \quad (2.2)$$

Dans l'approximation du temps de relaxation, on écrit :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} \simeq -\frac{f_{\mathbf{k}}^{(1)}}{\tau(\mathbf{k})}. \quad (2.3)$$

On déduit de la comparaison des formules (2.2) et (2.3) une expression formelle de l'inverse du temps de relaxation :

$$\frac{1}{\tau(\mathbf{k})} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int W_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} \left(1 - \frac{f_{\mathbf{k}'}^{(1)}}{f_{\mathbf{k}}^{(1)}}\right) d\mathbf{k}'. \quad (2.4)$$

Cependant, dans la formule (2.4) intervient la solution, elle-même à déterminer, de l'équation de Boltzmann linéarisée.

On peut s'affranchir de cet inconvénient en étudiant la situation où la seule perturbation présente est due à un champ électrique appliqué  $\mathbf{E}$  uniforme et constant. L'équation de Boltzmann linéarisée s'écrit dans ce cas :

$$(\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot e\mathbf{E}) \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}} = -\frac{f_{\mathbf{k}}^{(1)}}{\tau(\mathbf{k})}. \quad (2.5)$$

La distribution d'équilibre local  $f^{(0)}$  pertinente étant la fonction de Fermi-Dirac  $f_0(\epsilon_{\mathbf{k}})$ , on a :

$$f_{\mathbf{k}}^{(1)} = e\tau(\mathbf{k})(\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{E}) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}}\right). \quad (2.6)$$

Pour déterminer  $\tau(\mathbf{k})$ , on suppose (ce que l'on vérifiera en fin de calcul) que, le système étant isotrope, le temps de relaxation est une fonction de  $\epsilon_{\mathbf{k}}$  (ou, ce qui revient au même, une fonction de  $k = |\mathbf{k}|$ ). Les collisions étant élastiques, on a  $\tau(k) = \tau(k')$ . Comme  $\mathbf{v}_{\mathbf{k}} = \hbar\mathbf{k}/m^*$ , on déduit de la formule (2.6) pour  $f_{\mathbf{k}}^{(1)}$  et de son analogue pour  $f_{\mathbf{k}'}^{(1)}$  l'identité :

$$\frac{f_{\mathbf{k}'}^{(1)}}{f_{\mathbf{k}}^{(1)}} = \frac{\mathbf{k}' \cdot \mathbf{E}}{\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}}. \quad (2.7)$$

L'inverse du temps de relaxation est donc donné par la formule :

$$\frac{1}{\tau(k)} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int W_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} \left(1 - \frac{\mathbf{k}' \cdot \mathbf{E}}{\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}}\right) d\mathbf{k}', \quad (2.8)$$

dans laquelle la fonction de distribution électronique ne figure pas.

Pour expliciter l'intégrale figurant au second membre de l'équation (2.8), on prend la direction de  $\mathbf{k}$  comme axe polaire  $Oz$  et l'on choisit l'axe  $Ox$  de manière à ce que le champ  $\mathbf{E}$  soit contenu dans le plan  $xOz$  (Fig. 1). On a<sup>1</sup> :

$$\begin{cases} \mathbf{k} \cdot \mathbf{E} = kE \cos \alpha \\ \mathbf{k}' \cdot \mathbf{E} = k'E(\cos \alpha \cos \theta + \sin \alpha \sin \theta \cos \phi), \end{cases} \quad (2.9)$$

et, par suite :

$$\frac{\mathbf{k}' \cdot \mathbf{E}}{\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}} = \cos \theta + \operatorname{tg} \alpha \sin \theta \cos \phi. \quad (2.10)$$

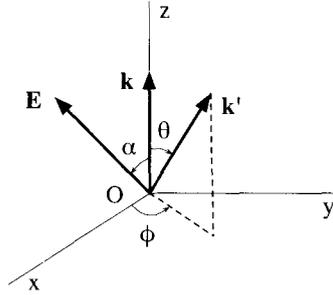


Fig. 1. Interaction électron-impureté ( $k = k'$ ) en présence d'un champ électrique.

À l'approximation de Born de la diffusion, le taux de transition  $W_{\mathbf{k}', \mathbf{k}}$  s'écrit :

$$W_{\mathbf{k}', \mathbf{k}} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \mathbf{k}' | V_i | \mathbf{k} \rangle|^2 \delta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}'}), \quad (2.11)$$

où  $V_i$  désigne le potentiel d'interaction électron-impureté. La section efficace différentielle correspondante est<sup>2</sup> :

$$\sigma(\theta) = \frac{m^{*2} V^2}{4\pi^2 \hbar^4} |\langle \mathbf{k}' | V_i | \mathbf{k} \rangle|^2. \quad (2.12)$$

On a donc :

$$W_{\mathbf{k}', \mathbf{k}} = \frac{(2\pi)^3}{V^2} \frac{\hbar}{m^* k} \delta(k - k') \sigma(\theta). \quad (2.13)$$

Le taux  $W_{\mathbf{k}', \mathbf{k}}$  ne dépendant que de  $k$  et de l'angle de diffusion  $\theta$  (et non des orientations absolues des vecteurs  $\mathbf{k}$  et  $\mathbf{k}'$ ), la formule (2.8) fait intervenir une

<sup>1</sup> Les notations sont celles de la Fig. 1. On a posé  $E = |\mathbf{E}|$ .

<sup>2</sup> Avec les hypothèses faites sur  $W_{\mathbf{k}', \mathbf{k}}$ , la section efficace différentielle ne dépend que de l'angle  $\theta$  (et non des deux angles  $\theta$  et  $\phi$ ). On la note donc  $\sigma(\theta)$ .

intégration sur la surface d'énergie constante  $\epsilon_{\mathbf{k}}$ . Cette intégration une fois effectuée, il vient :

$$\frac{1}{\tau(k)} = \frac{v}{V} \int \sigma(\theta)(1 - \cos \theta - \text{tg } \alpha \sin \theta \cos \phi) d\Omega, \quad v = \frac{\hbar k}{m^*}. \quad (2.14)$$

Seul le terme en  $1 - \cos \theta$  fournit une contribution non nulle à l'intégrale. On a donc :

$$\frac{1}{\tau(k)} = \frac{v}{V} \int \sigma(\theta)(1 - \cos \theta) d\Omega. \quad (2.15)$$

En réalité, il n'y pas dans l'échantillon une impureté unique, mais une concentration  $n_i$  d'impuretés. Si celles-ci sont réparties aléatoirement<sup>3</sup>, l'inverse du temps de relaxation s'obtient en sommant les contributions des diverses impuretés :

$$\boxed{\frac{1}{\tau(k)} = n_i v \int \sigma(\theta)(1 - \cos \theta) d\Omega.} \quad (2.16)$$

La formule (2.16) est à rapprocher de l'estimation  $\tau^{-1} \sim n\sigma_{\text{tot}}v$  de l'inverse du temps de relaxation dans un gaz classique dilué ( $n$  est la densité du gaz,  $\sigma_{\text{tot}} = \int \sigma(\Omega) d\Omega$  la section efficace totale de collision et  $v$  une vitesse moléculaire typique). Dans la formule (2.16) concernant les collisions électroniques, le facteur  $(1 - \cos \theta)$  figurant dans l'intégrand traduit l'importance relative plus grande des collisions à grand angle de diffusion. La quantité :

$$\ell_{\text{tr}} = v\tau(k) = \frac{1}{n_i \int \sigma(\theta)(1 - \cos \theta) d\Omega} \quad (2.17)$$

est appelée *libre parcours moyen de transport*<sup>4</sup>.

Nous allons maintenant donner les expressions de  $\sigma(\theta)$  et de  $\tau(k)$  pour différents types de collisions électron-impureté.

## 2.2. Temps de relaxation électron-impureté dans les semi-conducteurs

Dans un semi-conducteur, les impuretés peuvent être neutres ou ionisées selon la température. Prenons l'exemple d'un semi-conducteur de type  $n$ . Aux températures suffisamment basses, les niveaux donneurs sont occupés et les impuretés sont neutres. Lorsque  $kT$  devient comparable à la différence d'énergie

<sup>3</sup> Cette hypothèse revient à considérer la diffusion comme incohérente, c'est-à-dire à négliger les interférences entre les ondes diffusées par les différentes impuretés.

<sup>4</sup> Le libre parcours moyen de transport joue un rôle important dans le transport diffusif des ondes lumineuses en milieu désordonné (voir le complément 16.A).

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.

Nous allons traiter successivement la diffusion par ces deux types d'impuretés.

• *Impuretés ionisées*

S'il y a peu de porteurs libres, l'effet d'écran est négligeable. L'énergie potentielle d'interaction d'un électron de charge  $e$  avec une impureté de charge  $\pm Ze$  est donc coulombienne. Pour une impureté supposée située à l'origine, on a<sup>5</sup> :

$$V_i(r) = \pm \frac{Ze^2}{\varepsilon_d r}, \quad (2.18)$$

où  $\varepsilon_d$  est la permittivité diélectrique relative du semi-conducteur.

La section efficace différentielle se calcule à partir de la formule quantique (2.12), dans laquelle il convient de considérer le potentiel coulombien (2.18) comme la limite d'un potentiel coulombien écranté<sup>6</sup> de portée infinie. Tous calculs faits, on obtient pour  $\sigma(\theta)$  un résultat identique à la formule classique de Rutherford :

$$\sigma(\theta) = \frac{R^2}{4 \sin^4(\theta/2)}. \quad (2.19)$$

La formule (2.19), dans laquelle la quantité  $R = Ze^2/\varepsilon_d m^* v^2$  représente une longueur liée au paramètre d'impact  $b$  par l'égalité  $b = R \cotg(\theta/2)$ , met en évidence le fait que la diffusion par des impuretés ionisées est très anisotrope. L'intégrale angulaire intervenant au second membre de la formule (2.16), qui s'écrit :

$$\int_0^\pi \frac{1 - \cos \theta}{\sin^4(\theta/2)} \sin \theta d\theta, \quad (2.20)$$

diverge à la limite  $\theta \rightarrow 0$ , qui correspond à un paramètre d'impact très grand. Or, dans un solide, le paramètre d'impact a une limite supérieure naturelle  $b_m = n_i^{-1/3}/2$ , égale à la moitié de la distance typique entre deux impuretés. À cette limite correspond une limite inférieure  $\theta_{\min}$  de l'angle de déviation donnée par l'égalité  $\text{tg}(\theta_{\min}/2) = R/b_m$ . Prenant en compte cette limite inférieure de  $\theta$ , on réécrit la formule (2.16) comme :

$$\frac{1}{\tau(k)} = n_i v 2\pi \frac{R^2}{4} \int_{\theta_{\min}}^\pi \frac{1 - \cos \theta}{\sin^4(\theta/2)} \sin \theta d\theta. \quad (2.21)$$

On a :

$$\int_{\theta_{\min}}^\pi \frac{1 - \cos \theta}{\sin^4(\theta/2)} \sin \theta d\theta = -8 \log \sin \frac{\theta_{\min}}{2} = 4 \log \left( 1 + \cotg^2 \frac{\theta_{\min}}{2} \right). \quad (2.22)$$

<sup>5</sup> On utilise des unités de Gauss, dans lesquelles la permittivité du vide vaut 1.

<sup>6</sup> Voir la formule (2.25).

Il vient finalement, compte tenu de la définition de  $\theta_{\min}$  :

$$\frac{1}{\tau(k)} = 2\pi n_i R^2 v \log \left[ 1 + \left( \frac{b_m}{R} \right)^2 \right]. \quad (2.23)$$

La formule (2.23) a été établie par E. Conwell et V. Weisskopf en 1950.

On en déduit, en revenant à l'expression de  $R$ , que le temps de relaxation pour la diffusion par des impuretés ionisées varie comme le cube de la vitesse. En considérant le temps de relaxation comme une fonction de l'énergie  $\epsilon$ , on a donc :

$$\tau(\epsilon) \propto \epsilon^{3/2}. \quad (2.24)$$

Dans un semi-conducteur non dégénéré, la dépendance en température du temps de relaxation moyen et de la mobilité reflète la dépendance en énergie de  $\tau(\epsilon)$ . Il résulte de la formule (2.24) que la mobilité limitée par la diffusion par des impuretés ionisées dépend de la température selon une loi  $\mu_D \propto T^{3/2}$ .

#### • Impuretés neutres

Pour simplifier, on considère qu'en ce qui concerne la diffusion d'un électron, une impureté neutre peut être traitée comme une impureté ionisée très fortement écrantée. On écrit ainsi

$$V_i(r) = \pm \frac{Ze^2 e^{-k_0 r}}{\epsilon_d r}, \quad (2.25)$$

où  $k_0^{-1}$  désigne la longueur d'écran<sup>7</sup>.

La section efficace différentielle correspondante est :

$$\sigma(\theta) = 4 \left( \frac{Ze^2 m^*}{\epsilon_d \hbar^2} \right)^2 \frac{1}{(k_0^2 + K^2)^2}, \quad (2.26)$$

où  $\mathbf{K} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$  représente le changement du vecteur d'onde lors du processus de diffusion. La collision étant élastique, on a :

$$k = k', \quad K = 2k \sin \frac{\theta}{2}. \quad (2.27)$$

La formule (2.26) se réécrit donc sous la forme :

$$\sigma(\theta) = 4 \left( \frac{Ze^2 m^*}{\epsilon_d \hbar^2} \right)^2 \left( k_0^2 + 4k^2 \sin^2 \frac{\theta}{2} \right)^{-2}. \quad (2.28)$$

<sup>7</sup> L'écrantage d'une impureté chargée dans un semi-conducteur est dû au gaz de porteurs de charge de densité  $n$ . Pour un gaz d'électrons non dégénéré, la longueur d'écran est donnée par l'expression de Debye :  $k_0^{-1} = (kT/4\pi n e^2)^{1/2}$ .

La divergence de l'intégrale donnant  $1/\tau(k)$  est automatiquement évitée par l'introduction de la longueur d'écran.

Si la vitesse n'est pas trop grande, on peut négliger  $k^2$  devant  $k_0^2$  dans la formule (2.28). Dans ce cas, la section efficace différentielle ne dépend pas de  $\theta$  (la diffusion est isotrope), ni, par voie de conséquence, de la vitesse. On a :

$$\frac{1}{\tau(k)} = n_i v \sigma_{\text{tot}}. \quad (2.29)$$

Le temps de relaxation varie en raison inverse de la vitesse, soit, en termes d'énergie :

$$\tau(\epsilon) \propto \epsilon^{-1/2}. \quad (2.30)$$

Le calcul précédent repose sur l'hypothèse selon laquelle la diffusion d'un électron par une impureté neutre peut être décrite à partir du potentiel écranté (2.25) dans la limite d'un très fort écrantage. Cependant, le problème réel de la diffusion par une impureté neutre est notablement plus compliqué. Un calcul plus raffiné montre qu'en réalité la section efficace de diffusion est inversement proportionnelle à la vitesse. Le temps de relaxation correspondant est donc indépendant de l'énergie. La mobilité limitée par la diffusion par des impuretés neutres est indépendante de la température.

### 2.3. Temps de relaxation électron-impureté dans les métaux

Dans un métal, une impureté est écrantée par les électrons de conduction. L'énergie potentielle d'interaction électron-impureté est donc donnée par la formule<sup>8</sup> (2.25).

L'ion d'impureté, « habillé » avec le nombre moyen d'électrons par atome du métal, porte une charge effective  $-Ze$  ( $Z$  est la différence de valence entre l'ion d'impureté et un ion ordinaire du réseau). La section efficace différentielle est donnée par la formule (2.28). On en déduit :

$$\frac{1}{\tau(k)} = n_i v 2\pi \times 4 \left( \frac{Ze^2 m^*}{\hbar^2} \right)^2 \int_0^\pi (1 - \cos \theta) \left( k_0^2 + 4k^2 \sin^2 \frac{\theta}{2} \right)^{-2} \sin \theta d\theta. \quad (2.31)$$

Il suffit, pour déterminer la résistivité du métal, de calculer le temps de relaxation au niveau de Fermi. La formule (2.31) montre que la contribution des impuretés à la résistivité du métal, appelée *résistivité résiduelle*<sup>9</sup>, est proportionnelle à  $Z^2$ . Compte tenu des contributions éventuelles d'autres types

<sup>8</sup> La longueur d'écran est ici celle de Thomas-Fermi :  $k_0^{-1} = (kT_F/4\pi n e^2)^{1/2}$  ( $T_F$  désigne la température de Fermi).

<sup>9</sup> En présence d'impuretés diffusantes non magnétiques, la résistivité d'un métal décroît de manière monotone avec la température vers un terme indépendant de la température, qui constitue par définition la résistivité résiduelle. C'est la seule contribution à la résistivité qui subsiste à très basse température, lorsque la diffusion par les vibrations de réseau est devenue négligeable.

d'impuretés, la résistivité résiduelle est de la forme (règle de Linde) :

$$\rho \sim a + bZ^2. \quad (2.32)$$

En réalité, le calcul précédent 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<sup>10</sup>.

### 3. Diffusion des électrons par les phonons

La diffusion inélastique des électrons par les vibrations de réseau induit une dépendance en température de la conductivité électrique. Pour rendre compte correctement de cet effet, il est nécessaire de prendre en compte la corrélation des mouvements des ions, qui ne peut être décrite qu'en termes de phonons.

#### 3.1. Intégrale de collision

Le hamiltonien d'interaction électron-phonon est de la forme générique<sup>11</sup> :

$$H_{\text{él-ph}} = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} g(\mathbf{k}, \mathbf{k}') a_{\mathbf{k}'}^\dagger a_{\mathbf{k}} (b_{-\mathbf{q}}^\dagger + b_{\mathbf{q}}), \quad \mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}. \quad (3.1)$$

Dans la formule (3.1),  $a_{\mathbf{k}}$  et  $a_{\mathbf{k}'}^\dagger$  sont respectivement les opérateurs annihilation d'un électron dans l'état  $|\mathbf{k}\rangle$  et création d'un électron dans l'état  $|\mathbf{k}'\rangle$ , tandis que  $b_{\mathbf{q}}$  et  $b_{-\mathbf{q}}^\dagger$  désignent respectivement les opérateurs annihilation d'un phonon de vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  et création d'un phonon de vecteur d'onde  $-\mathbf{q}$ .

Le hamiltonien (3.1) induit des transitions électroniques entre les différents états  $|\mathbf{k}\rangle$ . L'intégrale de collision correspondante est de la forme :

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}'} |g(\mathbf{k}, \mathbf{k}')|^2 \\ &\times \left[ f_{\mathbf{k}'} (1 - f_{\mathbf{k}}) \left\{ N_{-\mathbf{q}} \delta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}'} - \hbar\omega_{-\mathbf{q}}) + (1 + N_{\mathbf{q}}) \delta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}'} + \hbar\omega_{\mathbf{q}}) \right\} \right. \\ &\left. - f_{\mathbf{k}} (1 - f_{\mathbf{k}'} ) \left\{ N_{\mathbf{q}} \delta(\epsilon_{\mathbf{k}'} - \epsilon_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_{\mathbf{q}}) + (1 + N_{-\mathbf{q}}) \delta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}'} + \hbar\omega_{-\mathbf{q}}) \right\} \right], \end{aligned} \quad (3.2)$$

<sup>10</sup> On utilise pour cela la méthode des déphasages due à J. Friedel (1956).

<sup>11</sup> On néglige ici les processus *Umklapp* pour lesquels  $\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{q} + \mathbf{K}$ , où  $\mathbf{K}$  est un vecteur du réseau réciproque. Ces processus, dont l'effet est beaucoup difficile à calculer, jouent un rôle important dans certaines propriétés de transport, notamment la conduction thermique (néanmoins, ils ne modifient pas qualitativement la dépendance en température de la résistivité des métaux normaux). Lorsque ces processus ne sont pas pris en compte, on peut montrer que les seuls modes de phonons à considérer sont les modes longitudinaux pour lesquels le vecteur polarisation est parallèle au vecteur d'onde.

où  $N_{\mathbf{q}}$  et  $\omega_{\mathbf{q}}$  désignent le nombre moyen d'occupation et la fréquence angulaire du mode  $\mathbf{q}$ . Dans la formule (3.2), les deux contributions au terme entrant en  $f_{\mathbf{k}'}(1 - f_{\mathbf{k}})$  correspondent respectivement à l'absorption d'un phonon de vecteur d'onde  $-\mathbf{q}$  et à l'émission d'un phonon de vecteur d'onde  $\mathbf{q}$ , tandis que les deux contributions au terme sortant en  $f_{\mathbf{k}}(1 - f_{\mathbf{k}'})$  correspondent à l'absorption d'un phonon de vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  et à l'émission d'un phonon de vecteur d'onde  $-\mathbf{q}$ .

### 3.2. Temps de relaxation électron-phonon acoustique

On suppose que les phonons sont à l'équilibre thermodynamique. On a donc  $N_{\mathbf{q}} = N_{\mathbf{q}}^0$ , où  $N_{\mathbf{q}}^0 = (e^{\beta\hbar\omega_{\mathbf{q}}} - 1)^{-1}$  désigne la fonction de distribution de Bose-Einstein à la température<sup>12</sup>  $T = (k_B\beta)^{-1}$ . Pour les cristaux possédant un centre de symétrie, on a  $N_{\mathbf{q}}^0 = N_{-\mathbf{q}}^0$ .

Les collisions des électrons avec les phonons acoustiques de grande longueur d'onde sont quasi-élastiques ( $\hbar|\omega_{\mathbf{q}}| \ll \epsilon_{\mathbf{k}}$ ). L'intégrale de collision correspondante possède la même structure que l'intégrale de collision (2.1). Elle s'écrit :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}'} |g(\mathbf{k}, \mathbf{k}')|^2 (f_{\mathbf{k}'} - f_{\mathbf{k}}) (2N_{\mathbf{q}}^0 + 1) \delta(\epsilon_{\mathbf{k}'} - \epsilon_{\mathbf{k}}), \quad \mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{q}, \quad (3.3)$$

avec :

$$g(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = -i\gamma_{\mathbf{q}}, \quad \gamma_{\mathbf{q}} = \frac{1}{V} \left( \frac{N\hbar}{2M\omega_{\mathbf{q}}} \right)^{1/2} qU(\mathbf{q}). \quad (3.4)$$

Dans la formule (3.4),  $N$  est le nombre d'atomes dans l'échantillon,  $M$  la masse de l'un de ces atomes et  $U(\mathbf{q})$  la transformée de Fourier du potentiel d'interaction électron-ion. On obtient, pour l'inverse du temps de relaxation :

$$\frac{1}{\tau(k)} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{q}} (1 - \cos\theta) |\gamma_{\mathbf{q}}|^2 (2N_{\mathbf{q}}^0 + 1) \delta(\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{k}}), \quad (3.5)$$

soit, comme  $N_{\mathbf{q}}^0 \gg 1$  :

$$\frac{1}{\tau(k)} = \frac{4\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{q}} (1 - \cos\theta) |\gamma_{\mathbf{q}}|^2 N_{\mathbf{q}}^0 \delta(\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{k}}). \quad (3.6)$$

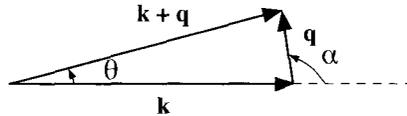


Fig. 2. Interaction électron-phonon acoustique.

<sup>12</sup> Afin d'éviter toute confusion avec le module  $k$  du vecteur d'onde de l'électron, nous désignons ici la constante de Boltzmann par  $k_B$ .

Les vecteurs  $\mathbf{k}$  et  $\mathbf{k} + \mathbf{q}$  ayant le même module, on a  $1 - \cos \theta = 2 \cos^2 \alpha$  (Fig. 2). Il vient<sup>13</sup>, en utilisant pour les vecteurs d'onde une description continue :

$$\frac{1}{\tau(k)} = \frac{4\pi}{\hbar} \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^\infty q^2 dq \int_0^\pi 2\pi \sin \alpha d\alpha 2 \cos^2 \alpha |\gamma_{\mathbf{q}}|^2 N_{\mathbf{q}}^0 \delta(\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{k}}). \quad (3.7)$$

En utilisant la relation :

$$\delta(\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{k}}) = \frac{m^*}{kq\hbar^2} \delta\left(\cos \alpha + \frac{q}{2k}\right), \quad (3.8)$$

on obtient :

$$\frac{1}{\tau(k)} = \frac{4\pi}{\hbar} \frac{V}{8\pi^3} \int_0^\infty \frac{2\pi q^2 m^*}{kq\hbar^2} dq \int_0^\pi 2 \sin \alpha \cos^2 \alpha |\gamma_{\mathbf{q}}|^2 N_{\mathbf{q}}^0 \delta\left(\cos \alpha + \frac{q}{2k}\right) d\alpha. \quad (3.9)$$

L'intégrale angulaire ne fournit une contribution non nulle que si  $q < 2k$ . On a donc :

$$\frac{1}{\tau(k)} = \frac{m^* V}{2\pi\hbar^3 k^3} \int_0^{2k} q^3 |\gamma_{\mathbf{q}}|^2 N_{\mathbf{q}}^0 dq. \quad (3.10)$$

On décrit généralement l'interaction électron-ion par un potentiel coulombien écranté,

$$U(r) \propto \frac{e^{-k_0 r}}{r}, \quad (3.11)$$

de transformée de Fourier<sup>14</sup> :

$$U(q) \propto \frac{4\pi}{k_0^2 + q^2}. \quad (3.12)$$

La fonction  $U(q)$  tend vers une constante lorsque  $q \rightarrow 0$ . Par suite, pour les modes de phonons acoustiques pour lesquels  $\omega_{\mathbf{q}} \sim c_s q$ , où  $c_s$  désigne la vitesse du son, la constante  $\gamma_{\mathbf{q}}$  introduite dans la formule (3.4) se comporte proportionnellement à  $q^{1/2}$  lorsque  $q \rightarrow 0$ . En prenant comme variable d'intégration  $x = \hbar\omega_{\mathbf{q}}/k_B T = \hbar c_s q/k_B T$ , et en posant, lorsque  $q \rightarrow 0$ ,  $|\gamma_{\mathbf{q}}|^2 = A^2 q$ , on obtient finalement pour  $1/\tau(k)$  l'expression approchée suivante,

$$\frac{1}{\tau(k)} \simeq \frac{m^* V}{2\pi\hbar^3 k^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar c_s}\right)^5 A^2 \int_0^{2\hbar c k/k_B T} x^4 N(x) dx, \quad (3.13)$$

où  $N(x) = (e^x - 1)^{-1}$ .

<sup>13</sup> Les notations sont celles de la Fig. 2.

<sup>14</sup> Pour simplifier, nous utilisons la même notation  $U(\cdot)$  pour la fonction  $U(r)$  et sa transformée de Fourier  $U(q)$ .

### 3.3. Dépendance en température de la résistivité des métaux

La résistivité des métaux normaux étant gouvernée par le temps de relaxation au niveau de Fermi, sa dépendance en température reflète celle de  $\tau(\epsilon_F)$ , que l'on peut déduire de la formule (3.13) en y faisant  $k = k_F$ .

Pour  $k = k_F$ , la borne supérieure  $2\hbar c_s k/k_B T$  de l'intégrale figurant au second membre de l'équation (3.13) est égale à  $2\Theta/T$ , où la température  $\Theta$  est définie par<sup>15</sup>  $\Theta = \hbar c_s k_F/k_B$ . Il existe principalement deux régimes de dépendance en température de  $\tau(\epsilon_F)$ .

- Régime de basse température

À basse température ( $T \ll \Theta$ ), la borne supérieure de l'intégrale (3.13) est très supérieure à 1, et l'on peut étendre l'intégration jusqu'à l'infini. Toute la dépendance en température de  $1/\tau(\epsilon_F)$  provient du préfacteur en  $T^5$ .

- Régime de haute température

À haute température ( $T \gg \Theta$ ), les valeurs de  $x$  mises en jeu dans l'intégrale (3.13) étant beaucoup plus petites que 1, la fonction  $N(x)$  se comporte comme  $x^{-1}$ , et l'intégrand comme  $x^3$ . Son intégration jusqu'à une borne inversement proportionnelle à la température introduit un facteur en  $T^{-4}$ . L'inverse du temps de relaxation au niveau de Fermi varie alors comme  $T$ .

On observe effectivement deux régimes distincts 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-Grüneisen*, à basse température, puis une loi en  $T$  à haute température.

---

<sup>15</sup> L'ordre de grandeur de  $\Theta$  est le même que celui de la température de Debye  $\Theta_D = \hbar c_s q_D/k_B$  ( $q_D$  est le vecteur d'onde de Debye). On a en effet  $k_F^3 = 3\pi^2 n$ , où  $n$  est la densité d'électrons de conduction, et  $q_D^3 = 6\pi^2 N/V$ , où  $N/V$  est la densité des ions. Pour un métal de valence  $Z$ , on a donc  $q_D = (2/Z)^{1/3} k_F$ .

## Bibliographie

N.W. ASHCROFT and N.D. MERMIN, *Solid state physics*, W.B. Saunders Company, Philadelphia, 1976.

C. COHEN-TANNOUJJI, B. DIU et F. LALOË, *Mécanique quantique*, Tome 2, Hermann, Paris, 1973.

W. JONES and N.H. MARCH, *Theoretical solid-state physics : non-equilibrium and disorder*, Vol. 2, Dover Publications, New York, second edition, 1985.

P. KIRÉEV, *La physique des semi-conducteurs*, Éditions Mir, Moscou, 1975.

L. LANDAU et E. LIFCHITZ, *Mécanique*, Éditions Mir, Moscou, quatrième édition, 1982.

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, third edition, 2003.

J.M. ZIMAN, *Electrons and phonons: the theory of transport phenomena in solids*, Clarendon Press, Oxford, 1960. Published in the Oxford Classic Series, Oxford, 2001.

J.M. ZIMAN, *Principles of the theory of solids*, Cambridge University Press, second edition, 1972.

## Références

E. CONWELL and V.F. WEISSKOPF, Theory of impurity scattering in semiconductors, *Phys. Rev.* **77**, 388 (1950).

# Complément 8.B

## Coefficients thermoélectriques

### 1. Flux de particules et flux de chaleur

On considère un métal ou un semi-conducteur dans lequel existe une densité uniforme  $n$  d'électrons de conduction de charge  $e$ . La bande de conduction est décrite dans l'approximation de la masse effective, avec un tenseur de masse effective proportionnel à la matrice unité.

On suppose que la température  $T(\mathbf{r})$ , constante dans le temps, peut varier d'un point à l'autre de l'échantillon. Celui-ci est soumis en outre à un champ électrique  $\mathbf{E} = -\nabla\phi$  uniforme et constant. Il n'y a pas de champ magnétique appliqué. En régime stationnaire, l'équation de Boltzmann linéarisée s'écrit dans ce cas :

$$\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \left( \frac{\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu}{T} \nabla_{\mathbf{r}} T + \nabla_{\mathbf{r}} \mu - e\mathbf{E} \right) \left( -\frac{\partial f^{(0)}}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}} \right) = -\frac{f_{\mathbf{k}}^{(1)}}{\tau(\epsilon_{\mathbf{k}})}. \quad (1.1)$$

La solution de l'équation (1.1) est<sup>1</sup> :

$$f_{\mathbf{k}}^{(1)} = \tau(\epsilon) \mathbf{v} \cdot \left[ (e\mathbf{E} - \nabla\mu) - \frac{\epsilon - \mu}{T} \nabla T \right] \left( -\frac{\partial f^{(0)}}{\partial \epsilon} \right). \quad (1.2)$$

Un flux de particules  $\mathbf{J}_N$  et un flux de chaleur  $\mathbf{J}_Q^* = \mathbf{J}_E - \bar{\mu}\mathbf{J}_N$ , où  $\mathbf{J}_E$  est le flux d'énergie et  $\bar{\mu}(\mathbf{r}) = \mu[T(\mathbf{r})] + e\phi(\mathbf{r})$  le potentiel électrochimique local, apparaissent au sein du système. En régime linéaire, le flux de particules se calcule à partir de la fonction de distribution  $f_{\mathbf{k}}^{(1)}$  via l'intégrale :

$$\mathbf{J}_N = \frac{2}{(2\pi)^3} \int f_{\mathbf{k}}^{(1)} \mathbf{v} d\mathbf{k}. \quad (1.3)$$

Le flux de chaleur  $\mathbf{J}_Q^*$  se calcule en principe à l'aide de la formule :

$$\mathbf{J}_Q^* = \frac{2}{(2\pi)^3} \int f_{\mathbf{k}}^{(1)} (\epsilon - \bar{\mu}) \mathbf{v} d\mathbf{k}, \quad (1.4)$$

---

<sup>1</sup> Aucune confusion n'étant possible,  $\nabla_{\mathbf{r}}$  sera dorénavant désigné simplement par  $\nabla$ . L'énergie et la vitesse de l'électron dans l'état  $\mathbf{k}$  sont notées simplement  $\epsilon$  et  $\mathbf{v}$ .

qui, en régime linéaire, se réduit à :

$$\mathbf{J}_Q^* = \frac{2}{(2\pi)^3} \int f_{\mathbf{k}}^{(1)}(\epsilon - \mu) \mathbf{v} d\mathbf{k}. \quad (1.5)$$

## 2. Expression générale des coefficients cinétiques

Les expressions de  $\mathbf{J}_N$  et de  $\mathbf{J}_Q^*$  font intervenir les intégrales suivantes,

$$K_p = \frac{1}{3} \int_0^\infty v^2 (\epsilon - \mu)^p n(\epsilon) \tau(\epsilon) \left( -\frac{\partial f^{(0)}}{\partial \epsilon} \right) d\epsilon, \quad p = 0, 1, 2, \quad (2.1)$$

où  $n(\epsilon)$  est la densité d'états en énergie des électrons. Plus précisément, les flux  $\mathbf{J}_N$  et  $\mathbf{J}_Q^*$  sont donnés par les formules :

$$\begin{cases} \mathbf{J}_N = K_0(e\mathbf{E} - \nabla\mu) - K_1 \frac{1}{T} \nabla T \\ \mathbf{J}_Q^* = K_1(e\mathbf{E} - \nabla\mu) - K_2 \frac{1}{T} \nabla T. \end{cases} \quad (2.2)$$

Les relations de réponse linéaire (2.2) sont de la forme générale :

$$\begin{cases} \mathbf{J}_N = -L_{11} \frac{1}{T} \nabla \bar{\mu} + L_{12} \nabla \left( \frac{1}{T} \right) \\ \mathbf{J}_Q^* = -L_{21} \frac{1}{T} \nabla \bar{\mu} + L_{22} \nabla \left( \frac{1}{T} \right), \end{cases} \quad (2.3)$$

avec :

$$\begin{cases} L_{11} = K_0 T \\ L_{12} = L_{21} = K_1 T \\ L_{22} = K_2 T. \end{cases} \quad (2.4)$$

La relation de symétrie d'Onsager  $L_{12} = L_{21}$  est effectivement vérifiée.

## 3. Conductivité thermique

La conductivité électrique isotherme et la conductivité thermique en circuit ouvert s'expriment comme  $\sigma = e^2 K_0$  et  $\kappa = (K_0 K_2 - K_1^2)/K_0 T$ , respectivement. D'après la formule (2.1) pour  $p = 0$ , on a :

$$K_0 = \frac{n}{m^*} \langle \tau \rangle, \quad (3.1)$$

où :

$$\langle \tau \rangle = \frac{\int_0^\infty \tau(\epsilon) \epsilon^{3/2} \left( -\frac{\partial f^{(0)}}{\partial \epsilon} \right) d\epsilon}{\int_0^\infty \epsilon^{3/2} \left( -\frac{\partial f^{(0)}}{\partial \epsilon} \right) d\epsilon}. \quad (3.2)$$

On a de même, d'après la formule (2.1) pour  $p = 1$  et  $p = 2$ ,

$$K_1 = \frac{n}{m^*} \langle (\epsilon - \mu) \tau \rangle, \quad (3.3)$$

et :

$$K_2 = \frac{n}{m^*} \langle (\epsilon - \mu)^2 \tau \rangle. \quad (3.4)$$

Dans les formules (3.3) et (3.4), le symbole  $\langle \dots \rangle$  a la même signification que dans la formule (3.2). On en déduit la conductivité thermique :

$$\kappa = \frac{n}{m^* T} \left[ \langle \epsilon^2 \tau \rangle - \frac{\langle \epsilon \tau \rangle^2}{\langle \tau \rangle} \right]. \quad (3.5)$$

Nous nous proposons de préciser la forme des intégrales  $K_0$ ,  $K_1$  et  $K_2$ , et d'en déduire l'expression de la conductivité thermique d'un métal et d'un semi-conducteur non dégénéré.

### 3.1. Métal

Le développement de Sommerfeld à l'ordre le plus bas des intégrales  $K_0$ ,  $K_1$  et  $K_2$  conduit aux expressions approchées :

$$K_0 \simeq k_0(\epsilon_F), \quad K_1 \simeq \frac{\pi^2}{3} (kT)^2 \left. \frac{dk_0(\epsilon)}{d\epsilon} \right|_{\epsilon=\epsilon_F}, \quad K_2 \simeq \frac{\pi^2}{3} (kT)^2 k_0(\epsilon_F), \quad (3.6)$$

avec :

$$k_0(\epsilon) = \frac{2}{3m^*} \epsilon n(\epsilon) \tau(\epsilon). \quad (3.7)$$

On a  $K_1^2 \ll K_0 K_2$  et donc  $\kappa \simeq K_2/T$ . Comme  $\sigma = e^2 K_0$ , il existe entre  $\kappa$  et  $\sigma T$  une relation de proportionnalité, connue sous le nom de *loi de Wiedemann-Franz* :

$$\boxed{\frac{\kappa}{\sigma T} \simeq \frac{\pi^2 k^2}{3 e^2}}. \quad (3.8)$$

Le rapport  $\mathcal{L} = \kappa/\sigma T$ , appelé *nombre de Lorenz*, est donc dans ce modèle une constante indépendante de la température<sup>2</sup> :

$$\mathcal{L} = \frac{\pi^2 k^2}{3 e^2}. \quad (3.9)$$

La relation (3.8) a été établie empiriquement en 1853 pour de nombreux métaux. La valeur du nombre de Lorenz, obtenue ici dans un modèle extrêmement simple de structure de bandes, ne dépend pas en fait de celle-ci. Dans le cas général où la conductivité électrique et la conductivité thermique sont des tenseurs, on peut montrer que les composantes de mêmes indices de ces tenseurs sont entre elles dans le rapport  $\pi^2 k^2 T/3e^2$ .

<sup>2</sup> Nous avons calculé ici la contribution des électrons à la conductivité thermique du métal. La contribution électronique à la conductivité thermique étant d'un ou de deux ordres de grandeur supérieure à celle du réseau, on peut considérer qu'elle représente effectivement la conductivité thermique du métal.

### 3.2. Semi-conducteur non dégénéré

Il existe également dans ce cas une relation de proportionnalité entre  $\kappa$  et  $\sigma T$ . Pour l'obtenir, il est nécessaire de calculer les intégrales  $K_p$  en prenant pour  $f^{(0)}(\epsilon)$  la fonction de Maxwell-Boltzmann d'équilibre local et en tenant compte de la dépendance en énergie du temps de relaxation.

Pour un temps de relaxation dépendant de l'énergie selon une loi de puissance du type  $\tau(\epsilon) \propto \epsilon^s$ , on obtient pour le nombre de Lorenz la valeur<sup>3</sup> :

$$\mathcal{L} = \left(\frac{5}{2} + s\right) \frac{k^2}{e^2}. \quad (3.10)$$

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.

Le calcul précédent repose sur l'hypothèse de l'existence d'un temps de relaxation unique, gouvernant aussi bien la conduction électrique que la conduction thermique. Un tel temps de relaxation existe lorsque les processus de collision sont élastiques (ce qui signifie en pratique que le changement d'énergie de chaque électron au cours d'une collision est petit par rapport à  $kT$ ). La diffusion des électrons par les vibrations de réseau satisfait à cette condition aux hautes températures. Aux basses températures, le mécanisme limitant la conductivité est la diffusion élastique des électrons par les impuretés. La loi de Wiedemann-Franz est effectivement bien vérifiée à haute et à basse température.

## 4. Coefficient Seebeck. Coefficient Peltier

Les relations de réponse linéaire (2.2) permettent également d'évaluer explicitement les coefficients thermoélectriques.

### 4.1. Coefficient Seebeck

En circuit ouvert, un gradient de température s'accompagne d'un gradient de potentiel électrochimique donné, d'après la première des équations (2.3) et les formules (2.4), par :

$$\nabla \bar{\mu} = -\frac{K_1}{K_0} \frac{1}{T} \nabla T. \quad (4.1)$$

Le pouvoir thermoélectrique  $\eta$  du matériau considéré, défini par la relation  $\nabla \bar{\mu} = -e\eta \nabla T$ , est donc :

$$\eta = \frac{1}{eT} \frac{K_1}{K_0}. \quad (4.2)$$

---

<sup>3</sup> Dans un semi-conducteur, la contribution des électrons à la conductivité thermique totale 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 prend en compte la contribution des trous, un terme supplémentaire s'ajoute à l'expression (3.10) du nombre de Lorenz dans un semi-conducteur.

Dans un métal, compte tenu des expressions (3.6) de  $K_0$  et  $K_1$ , on obtient :

$$\eta = \frac{\pi^2 k}{3 e} k T \frac{d \log k_0(\epsilon)}{d \epsilon} \Big|_{\epsilon=\epsilon_F}. \quad (4.3)$$

Avec la structure de bandes choisie, le pouvoir thermoélectrique est négatif. De manière générale, son signe dépend de la structure de bandes du matériau.

#### 4.2. Coefficient Peltier

L'effet Peltier consiste en l'apparition, à température uniforme, d'un flux de chaleur accompagnant un courant électrique. Dans ces conditions, les équations (2.3) et les formules (2.4) conduisent à :

$$\begin{cases} \mathbf{J}_N = -K_0 \nabla \bar{\mu} \\ \mathbf{J}_Q^* = -K_1 \nabla \bar{\mu}. \end{cases} \quad (4.4)$$

Le coefficient Peltier  $\pi$  du matériau, défini par la relation  $\mathbf{J}_Q^* = e\pi\mathbf{J}_N$ , est donc :

$$\pi = \frac{1}{e} \frac{K_1}{K_0}. \quad (4.5)$$

Les expressions microscopiques (4.3) et (4.5) de  $\eta$  et  $\pi$  vérifient la deuxième relation de Kelvin :

$$\pi = \eta T. \quad (4.6)$$

## Bibliographie

N.W. ASHCROFT and N.D. MERMIN, *Solid state physics*, W.B. Saunders Company, Philadelphia, 1976.

W. JONES and N.H. MARCH, *Theoretical solid-state physics : non-equilibrium and disorder*, Vol. 2, Dover Publications, New York, second edition, 1985.

P. KIRÉEV, *La physique des semi-conducteurs*, Éditions Mir, Moscou, 1975.

H. SMITH and H.H. JENSEN, *Transport phenomena*, Oxford Science Publications, Oxford, 1989.

J.M. ZIMAN, *Electrons and phonons: the theory of transport phenomena in solids*, Clarendon Press, Oxford, 1960. Published in the Oxford Classic Series, Oxford, 2001.

J.M. ZIMAN, *Principles of the theory of solids*, Cambridge University Press, second edition, 1972.



# Chapitre 9

## Équations maîtresses

*Ce chapitre est consacré aux équations maîtresses, qui jouent un rôle très important dans la description de l'évolution des systèmes physiques hors d'équilibre.*

*On s'intéresse tout d'abord aux phénomènes physiques susceptibles d'être modélisés par des processus aléatoires. Les processus les plus fréquemment utilisés pour ce type de modélisation sont les processus de Markov, souvent appelés, de manière imagée, « processus sans mémoire ». Un processus de Markov est régi par ses probabilités de transition, qui permettent, de proche en proche, de déterminer son évolution à partir de sa distribution initiale. Les probabilités de transition vérifient une équation fonctionnelle non linéaire, l'équation de Chapman-Kolmogorov. Si l'on dispose d'une information indépendante concernant le comportement des probabilités de transition sur des intervalles de temps courts, on peut déduire de l'équation de Chapman-Kolmogorov une équation linéaire, appelée équation maîtresse, décrivant l'évolution des probabilités de transition sur des intervalles de temps beaucoup plus longs.*

*Adoptant ensuite un point de vue plus physique, on recherche comment une telle équation d'évolution peut être établie à partir de l'équation de Liouville-von Neumann pour la matrice densité. On s'intéresse en particulier à l'évolution en présence d'une perturbation d'un système possédant un très grand nombre de degrés de liberté. Si la matrice densité du système est diagonale à l'instant initial, ses éléments diagonaux obéissent ultérieurement, si certaines hypothèses sont vérifiées, à une équation d'évolution irréversible, l'équation maîtresse de Pauli.*

*L'équation maîtresse de Pauli, valable dans la limite des faibles couplages et des grands temps, permet de décrire le comportement irréversible d'un système physique, et notamment l'approche de l'équilibre à partir d'une distribution initiale hors d'équilibre.*

# 1. Processus de Markov. Équation de Chapman-Kolmogorov

## 1.1. Probabilités conditionnelles

Pour étudier le déroulement dans le temps d'un processus aléatoire, et notamment pour déterminer dans quelle mesure son présent est influencé ou conditionné par son passé, il convient de recourir à la notion de probabilité conditionnelle introduite pour un ensemble de variables aléatoires.

La *probabilité conditionnelle élémentaire*<sup>1</sup>  $p_{1|1}(x_2, t_2|x_1, t_1)$  est définie comme la densité de probabilité du processus  $X(t)$  à l'instant  $t_2$ , compte tenu de ce que la valeur prise par  $X(t)$  à l'instant  $t_1$  était  $x_1$ . Cette définition implique que les instants  $t_1$  et  $t_2$  sont ordonnés :  $t_1 < t_2$ . Plus généralement, on peut fixer les valeurs de  $X(t)$  à  $k$  instants différents  $t_1, \dots, t_k$  et s'intéresser à la probabilité conjointe à  $n$  autres instants  $t_{k+1}, \dots, t_{k+n}$ , les instants  $t_1, \dots, t_{k+n}$  étant ordonnés :  $t_1 < \dots < t_k < t_{k+1} < \dots < t_{k+n}$ . On définit ainsi la probabilité conditionnelle  $p_{n|k}(x_{k+1}, t_{k+1}; \dots; x_{k+n}, t_{k+n}|x_1, t_1; \dots; x_k, t_k)$ . D'après la règle de Bayes, elle s'exprime comme le rapport des deux probabilités conjointes  $p_{k+n}$  et  $p_k$  :

$$\begin{aligned} p_{n|k}(x_{k+1}, t_{k+1}; \dots; x_{k+n}, t_{k+n}|x_1, t_1; \dots; x_k, t_k) \\ = \frac{p_{k+n}(x_1, t_1; \dots; x_k, t_k; x_{k+1}, t_{k+1}; \dots; x_{k+n}, t_{k+n})}{p_k(x_1, t_1; \dots; x_k, t_k)}. \end{aligned} \quad (1.1)$$

À l'inverse, la probabilité conjointe  $p_n$  s'écrit en termes de  $p_1$  et des probabilités conditionnelles  $p_{1|1}(x_2, t_2|x_1, t_1), \dots, p_{1|n-1}(x_n, t_n|x_1, t_1; \dots; x_{n-1}, t_{n-1})$  :

$$p_n(x_1, t_1; x_2, t_2; \dots; x_n, t_n) = p_1(x_1, t_1) \dots p_{1|n-1}(x_n, t_n|x_1, t_1; \dots; x_{n-1}, t_{n-1}). \quad (1.2)$$

Revenons à la probabilité conditionnelle élémentaire  $p_{1|1}(x_2, t_2|x_1, t_1)$ . La condition de cohérence :

$$\int p_2(x_1, t_1; x_2, t_2) dx_1 = p_1(x_2, t_2) \quad (1.3)$$

implique la relation :

$$p_1(x_2, t_2) = \int p_{1|1}(x_2, t_2|x_1, t_1) p_1(x_1, t_1) dx_1, \quad t_1 < t_2. \quad (1.4)$$

L'équation (1.4) permet d'obtenir la distribution de  $X(t)$  à un instant  $t_2 > t_1$  à partir de la distribution de  $X(t)$  à l'instant  $t_1$ , si la probabilité conditionnelle élémentaire  $p_{1|1}(x_2, t_2|x_1, t_1)$  est connue. Toutefois, celle-ci peut dépendre de

<sup>1</sup> Par commodité, les densités de probabilité (qu'elles soient conditionnelles ou conjointes) sont appelées ici simplement probabilités.

l'histoire passée du processus. S'il en est ainsi, l'équation (1.4) n'est pas utilisable en pratique.

### 1.2. Caractérisation des processus aléatoires

En général, pour caractériser complètement un processus stochastique  $X(t)$ , il est nécessaire de connaître l'ensemble des probabilités conjointes  $p_n$ , c'est-à-dire, compte tenu de la relation (1.2), la distribution  $p_1$  et l'ensemble des probabilités conditionnelles  $p_{1|n}$ . Toutefois, certains processus stochastiques, dont le présent n'est pas du tout, sinon faiblement, influencé par l'histoire passée, peuvent être caractérisés de manière plus simple.

Un premier exemple est celui des *processus complètement aléatoires*, caractérisés par  $p_1$ . Un second exemple est celui des *processus de Markov*, caractérisés par  $p_1$  et  $p_{1|1}$ . Les processus de Markov sont, de loin, les processus les plus fréquemment utilisés dans la modélisation de phénomènes physiques par des processus aléatoires<sup>2</sup>.

### 1.3. Processus complètement aléatoires

Dans le cas d'un processus complètement aléatoire, la valeur prise par la variable à un certain instant est indépendante des valeurs qu'elle a prises antérieurement. Les probabilités conditionnelles se réduisent alors à des probabilités non conditionnelles :

$$p_{n|k}(x_{k+1}, t_{k+1}; \dots; x_{k+n}, t_{k+n} | x_1, t_1; \dots; x_k, t_k) = p_n(x_{k+1}, t_{k+1}; \dots; x_{k+n}, t_{k+n}). \quad (1.5)$$

En particulier, la formule générale (1.2) se simplifie :

$$p_n(x_1, t_1; \dots; x_n, t_n) = p_1(x_1, t_1) \dots p_1(x_n, t_n). \quad (1.6)$$

La formule (1.6) exprime le fait que les variables aléatoires correspondant aux valeurs prises par le processus  $X(t)$  aux instants  $t_1, \dots, t_n$  sont statistiquement indépendantes. Le présent d'un processus complètement aléatoire n'est pas du tout influencé par son passé.

### 1.4. Processus de Markov

Dans un processus de Markov, la valeur prise par la variable à un certain instant n'est influencée que par celles de ses valeurs passées les plus récentes. Plus précisément, un processus stochastique  $X(t)$  est un processus de Markov si, pour des instants quelconques  $t_1 < t_2 < \dots < t_n$ , et pour tout  $n$ , on a :

$$p_{1|n-1}(x_n, t_n | x_1, t_1; x_2, t_2; \dots; x_{n-1}, t_{n-1}) = p_{1|1}(x_n, t_n | x_{n-1}, t_{n-1}). \quad (1.7)$$

---

<sup>2</sup> Ils interviennent notamment dans la description du mouvement brownien (voir le chapitre 11).

Une fois « arrivé » en  $x_{n-1}$  à l'instant  $t_{n-1}$ , après être « passé » par  $x_1$  à l'instant  $t_1$ ,  $x_2$  à l'instant  $t_2 \dots$ , le processus évolue ensuite d'une manière qui ne dépend que de  $x_{n-1}$ . L'évolution du processus à partir d'un instant donné ne dépend que de la valeur qu'il a prise à cet instant, et non de son histoire antérieure<sup>3</sup>. La quantité centrale pour la description d'un processus de Markov est la probabilité conditionnelle élémentaire  $p_{1|1}$ . Compte tenu de l'équation (1.7), la formule générale (1.2) pour les probabilités conjointes s'écrit en effet, dans le cas markovien :

$$p_n(x_1, t_1; x_2, t_2; \dots; x_n, t_n) = p_1(x_1, t_1) \dots p_{1|1}(x_n, t_n | x_{n-1}, t_{n-1}). \quad (1.8)$$

Toutes les probabilités conjointes sont donc déterminées si l'on connaît la probabilité  $p_1$  et la probabilité conditionnelle élémentaire  $p_{1|1}$ , dite *probabilité de transition*. La probabilité de transition d'un processus de Markov est indépendante de l'histoire passée du processus. L'équation (1.4) permet effectivement dans ce cas de déterminer  $p_1(x_2, t_2)$  à partir de  $p_1(x_1, t_1)$  ( $t_2 > t_1$ ), et donc d'établir l'équation d'évolution de  $p_1(x, t)$ .

Parmi les processus de Markov, les processus stationnaires jouent un rôle particulièrement important. Pour qu'un processus de Markov soit stationnaire, il est nécessaire et suffisant que  $p_1$  ne dépende pas du temps et que  $p_{1|1}$  ne dépende que de l'intervalle de temps mis en jeu. Très souvent, pour un processus stationnaire, la probabilité  $p_1$  représente la distribution que l'on atteint au bout d'un temps  $\tau$  suffisamment long, quel que soit l'état initial  $x_0$ . Dans ce cas, on a :

$$p_1(x) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} p_{1|1}(x, \tau | x_0). \quad (1.9)$$

Le processus est alors entièrement défini par la donnée de la probabilité de transition.

### 1.5. Équation de Chapman-Kolmogorov

On a, de manière générale, l'identité :

$$p_{1|1}(x_3, t_3 | x_1, t_1) = \int p_{1|1}(x_2, t_2 | x_1, t_1) p_{1|2}(x_3, t_3 | x_1, t_1; x_2, t_2) dx_2, \quad t_1 < t_2 < t_3. \quad (1.10)$$

<sup>3</sup> L'équation (1.7) définit un *processus de Markov du premier ordre*. Plus généralement, on peut définir des *processus de Markov d'ordre supérieur*. Par exemple, si l'on a, pour des instants quelconques  $t_1 < t_2 < \dots < t_n$ , et pour tout  $n$ ,

$$p_{1|n-1}(x_n, t_n | x_1, t_1; x_2, t_2; \dots; x_{n-1}, t_{n-1}) = p_{1|2}(x_n, t_n | x_{n-1}, t_{n-1}; x_{n-2}, t_{n-2}),$$

autrement dit si la probabilité conditionnelle  $p_{1|n-1}$  ne dépend que des deux valeurs les plus récentes de la variable, le processus  $X(t)$  est un *processus de Markov du second ordre*. Des processus de Markov d'ordre plus élevé peuvent être définis de manière analogue. La caractéristique essentielle d'un processus de Markov (quel que soit son ordre) est que la mémoire de son histoire passée ne persiste pas indéfiniment, mais finit par disparaître. Les processus de Markov du premier ordre étant les seuls considérés ici, ils seront appelés simplement processus de Markov (sans mention explicite de leur ordre).

Dans le cas d'un processus de Markov, compte tenu de la définition (1.7), l'identité (1.10) ne fait intervenir que  $p_{1|1}$ . Elle s'écrit :

$$p_{1|1}(x_3, t_3 | x_1, t_1) = \int p_{1|1}(x_2, t_2 | x_1, t_1) p_{1|1}(x_3, t_3 | x_2, t_2) dx_2, \quad (1.11)$$

avec  $t_1 < t_2 < t_3$ . L'équation (1.11) exprime une condition nécessaire pour qu'un processus aléatoire soit markovien. C'est une équation fonctionnelle, qui traduit une contrainte à laquelle doit satisfaire la probabilité de transition d'un processus de Markov. Elle est connue sous le nom d'équation de Chapman-Kolmogorov, ou d'équation de Smoluchowski<sup>4</sup>. Elle a été établie par M. Smoluchowski en 1906, puis par S. Chapman en 1916 et A. Kolmogorov en 1931.

Un processus de Markov spécifique est complètement déterminé par  $p_1$  et  $p_{1|1}$ . Ces fonctions doivent obéir à l'équation de Chapman-Kolmogorov (1.11), ainsi qu'à la condition de cohérence (1.4). Deux fonctions non négatives  $p_1$  et  $p_{1|1}$  qui vérifient ces deux conditions définissent de manière unique un processus de Markov.

## 2. Équation maîtresse pour un processus aléatoire markovien

On considère un processus markovien  $X(t)$ . L'équation de Chapman-Kolmogorov (1.11) étant non linéaire, sa solution n'est pas unique. Cette équation ne permet donc pas, à elle seule, de spécifier la probabilité de transition. En revanche, si l'on possède des informations sur le comportement de  $p_{1|1}$  sur des intervalles de temps courts, il est possible de déduire de l'équation de Chapman-Kolmogorov une équation d'évolution linéaire par rapport à  $p_{1|1}$ , valable sur des intervalles de temps beaucoup plus longs, appelée *équation maîtresse*.

### 2.1. Équation maîtresse

On considère un processus de Markov dont la probabilité de transition ne dépend que de la différence des temps mis en jeu<sup>5</sup> :

$$p_{1|1}(x_2, t_2 | x_1, t_1) = p_{1|1}(x_2, \Delta t | x_1), \quad \Delta t = t_2 - t_1. \quad (2.1)$$

<sup>4</sup> C'est ainsi par exemple qu'elle est désignée dans le contexte du mouvement brownien (voir le chapitre 11).

<sup>5</sup> Aucune hypothèse n'étant faite sur la distribution  $p_1$  (qui peut dépendre du temps), un tel processus n'est pas nécessairement stationnaire (seule sa probabilité de transition est stationnaire).

On suppose que, pour  $\Delta t \ll \tau$  (l'échelle de temps  $\tau$  restant éventuellement à définir d'un point de vue physique), le comportement de  $p_{1|1}(x_2, \Delta t|x_1)$  est de la forme<sup>6</sup> :

$$p_{1|1}(x_2, \Delta t|x_1) = (1 - \lambda\Delta t)\delta(x_2 - x_1) + \Delta t W(x_2|x_1) + o(\Delta t). \quad (2.2)$$

Dans la formule (2.2), la quantité  $W(x_2|x_1) \geq 0$  est la probabilité de transition par unité de temps de  $x_1$  à  $x_2 \neq x_1$ . Le paramètre  $\lambda$  est fixé par la condition de normalisation  $\int p_{1|1}(x_2, \Delta t|x_1) dx_2 = 1$  :

$$\lambda = \int W(x_2|x_1) dx_2. \quad (2.3)$$

Le point important est ici l'existence d'un taux de transition  $W(x_2|x_1)$ . Comme le montre l'équation (2.2),  $W(x_2|x_1)$  est lié à  $p_{1|1}(x_2, \Delta t|x_1)$  (plus précisément, au comportement de  $p_{1|1}(x_2, \Delta t|x_1)$  pour  $\Delta t \ll \tau$ ).

Étant donnée la propriété de stationnarité de  $p_{1|1}$ , on peut réécrire l'équation (1.11) sous la forme :

$$p_{1|1}(x_3, t + \Delta t|x_1) = \int p_{1|1}(x_2, t|x_1)p_{1|1}(x_3, \Delta t|x_2) dx_2, \quad (2.4)$$

où l'on a posé  $t = t_2 - t_1$  et  $\Delta t = t_3 - t_2$ . Dans le second membre de l'équation (2.4), on utilise la formule (2.2) pour réécrire  $p_{1|1}(x_3, \Delta t|x_2)$ . On obtient ainsi<sup>7</sup> :

$$p_{1|1}(x_3, t + \Delta t|x_1) = (1 - \lambda\Delta t)p_{1|1}(x_3, t|x_1) + \Delta t \int p_{1|1}(x_2, t|x_1)W(x_3|x_2) dx_2. \quad (2.5)$$

On suppose  $\Delta t \ll t$  et l'on passe formellement à la limite  $\Delta t \rightarrow 0$  dans l'équation (2.5). On obtient ainsi l'équation intégral-différentielle<sup>8</sup> :

$$\frac{\partial p_{1|1}(x_3, t|x_1)}{\partial t} = -\lambda p_{1|1}(x_3, t|x_1) + \int p_{1|1}(x_2, t|x_1)W(x_3|x_2) dx_2, \quad (2.6)$$

qui s'écrit aussi, en utilisant l'expression (2.3) de  $\lambda$  (et en modifiant les notations) :

$$\frac{\partial p_{1|1}(x, t|x_1)}{\partial t} = \int [W(x|x')p_{1|1}(x', t|x_1) - W(x'|x)p_{1|1}(x, t|x_1)] dx'. \quad (2.7)$$

<sup>6</sup> Le symbole  $o(\Delta t)$  désigne un terme non spécifié, tel que  $o(\Delta t)/\Delta t \rightarrow 0$  lorsque  $\Delta t \rightarrow 0$ .

<sup>7</sup> Ceci suppose  $\Delta t \ll \tau$ . Aucune limite supérieure n'est en revanche imposée au temps  $t$ , qui peut être arbitrairement grand.

<sup>8</sup> On fait apparaître ici une dérivée mathématique. En réalité, d'un point de vue physique,  $\Delta t$  ne peut pas devenir arbitrairement petit (voir le paragraphe 2.2). Autrement dit, la dérivée  $\partial p_{1|1}(x_3, t|x_1)/\partial t$  représente en fait  $[p_{1|1}(x_3, t + \Delta t|x_1) - p_{1|1}(x_3, t|x_1)]/\Delta t$ .

Dans les probabilités de transition figurant dans l'équation (2.7), la valeur initiale  $x_1$  est fixée. On peut écrire, en simplifiant les notations<sup>9</sup>,

$$\frac{\partial p_{1|1}(x, t)}{\partial t} = \int [W(x|x')p_{1|1}(x', t) - W(x'|x)p_{1|1}(x, t)] dx', \quad (2.8)$$

avec la condition initiale :

$$p_{1|1}(x, 0) = \delta(x - x_1). \quad (2.9)$$

L'équation (2.8) est appelée équation maîtresse. Sa solution déterminée pour  $t \geq 0$  par la condition initiale (2.9) est la probabilité de transition  $p_{1|1}(x, t|x_1)$ .

L'équation maîtresse a la structure d'une équation de bilan<sup>10</sup> pour  $p_{1|1}$ . Le terme entrant en  $p_{1|1}(x', t)$  contient le taux de transition  $W(x|x')$ , tandis que le terme sortant en  $p_{1|1}(x, t)$  contient le taux  $W(x'|x)$ . L'équation maîtresse est une équation intégro-différentielle linéaire du premier ordre par rapport au temps. Elle permet de déterminer la probabilité de transition à tout instant  $t \geq 0$  arbitrairement grand, et donc, en principe, d'étudier l'approche de l'équilibre.

## 2.2. Échelles de temps

D'un point de vue physique, un processus aléatoire induisant des transitions entre les états d'un système ne peut être considéré comme un processus de Markov que sur un intervalle de temps d'évolution beaucoup plus grand que la durée  $\tau_c$  d'une transition :  $\Delta t \gg \tau_c$ . Les transitions entre les états d'un système étant généralement dues à des interactions microscopiques, la modélisation d'un phénomène physique par un processus de Markov ne peut se faire que sur un intervalle de temps  $\Delta t$  beaucoup plus grand que la durée typique d'une telle interaction.

L'existence d'une autre échelle de temps caractéristique, beaucoup plus longue, doit elle aussi être prise en compte. En effet, lorsque l'on écrit la formule (2.2) relative au comportement de  $p_{1|1}$  aux temps courts, on s'intéresse en fait

<sup>9</sup> La quantité  $p_{1|1}(x, t|x_1)$  est désignée simplement par  $p_{1|1}(x, t)$ , l'information sur la condition initiale étant fournie à part (formule (2.9)).

<sup>10</sup> Comme les taux sont eux-mêmes liés aux probabilités de transition (formule (2.2)), on est en principe en présence, avec l'équation maîtresse comme avec l'équation de Chapman-Kolmogorov dont elle émane, d'une équation ne faisant intervenir que les seules probabilités de transition. En pratique toutefois, l'équation maîtresse est utilisée de manière différente. Dans un contexte physique connu, on considère que les taux de transition caractérisant le comportement de  $p_{1|1}$  aux temps courts sont des données à propos desquelles l'on peut disposer d'une information indépendante. L'équation maîtresse prend ainsi un sens différent de celui de l'équation de Chapman-Kolmogorov, puisque cette dernière ne contient aucune information spécifique sur le processus de Markov considéré.

à un intervalle de temps d'évolution beaucoup plus petit que le temps typique séparant deux interactions microscopiques :  $\Delta t \ll \tau$ . La probabilité pour que deux interactions microscopiques prennent place dans l'intervalle de temps  $\Delta t$  est alors effectivement négligeable.

La description de l'évolution de  $p_{1|1}$  en termes d'équation maîtresse n'a donc de sens que si les deux échelles de temps  $\tau_c$  et  $\tau$  sont nettement séparées :

$$\tau_c \ll \tau. \quad (2.10)$$

### 2.3. Équation d'évolution de $p_1$

On peut déduire de l'équation maîtresse une équation d'évolution pour la distribution à un temps. En dérivant par rapport à  $t$  l'équation (1.4), réécrite sous la forme :

$$p_1(x, t) = \int p_{1|1}(x, t|x_1, 0) p_1(x_1, 0) dx_1, \quad t > 0, \quad (2.11)$$

et en utilisant l'équation maîtresse écrite sous la forme (2.7) pour réexprimer  $\partial p_{1|1}(x, t|x_1, 0)/\partial t$ , on obtient l'équation :

$$\frac{\partial p_1(x, t)}{\partial t} = \int \int [W(x|x') p_{1|1}(x', t|x_1) - W(x'|x) p_{1|1}(x, t|x_1)] p_1(x_1, t_1) dx' dx_1. \quad (2.12)$$

En effectuant d'abord l'intégration sur  $x_1$ , on déduit de l'équation (2.12) l'équation d'évolution de  $p_1$  :

$$\boxed{\frac{\partial p_1(x, t)}{\partial t} = \int [W(x|x') p_1(x', t) - W(x'|x) p_1(x, t)] dx'.} \quad (2.13)$$

L'équation (2.13) pour  $p_1$  est formellement identique à l'équation maîtresse (2.8) pour  $p_{1|1}$ . C'est une équation intégral-différentielle linéaire du premier ordre, d'où l'on peut déduire  $p_1(x, t)$  à partir de la distribution initiale  $p_1(x, 0)$  si l'on connaît les taux de transition<sup>11</sup>.

## 3. Équation maîtresse de Pauli

Un système physique, sous l'effet d'interactions microscopiques, passe constamment d'un état microscopique à un autre. Dans certains cas, l'évolution

<sup>11</sup> L'équation (2.13) pour  $p_1$  est appelée souvent, par extension, équation maîtresse. Cette dénomination peut cependant prêter à confusion. Le fait que la distribution  $p_1(x, t)$  obéisse à l'équation (2.13) ne garantit en effet nullement qu'il en soit de même de la probabilité de transition  $p_{1|1}(x, t)$  (et donc que le processus considéré soit markovien).

macroscopique résultante peut être décrite par une équation pour les probabilités moyennes d'occupation des états formellement analogue à l'équation de bilan (2.13). Une telle équation peut être obtenue à partir de l'équation d'évolution de la fonction de distribution ou de l'opérateur densité du système, moyennant des approximations convenables.

Les équations d'évolution de ce type sont génériquement appelées équations maîtresses. Historiquement, la première équation maîtresse « physique » a été obtenue par W. Pauli en 1928.

### 3.1. Équation d'évolution des probabilités moyennes d'occupation

Soit un système physique pouvant se trouver dans un ensemble d'états  $\{n\}$  avec des probabilités moyennes  $p_n(t)$ . Si les taux de transition  $W_{n',n}$  entre les états  $n$  et  $n'$  ne dépendent que de  $n$  et de  $n'$ , on peut considérer que les transitions entre états sont induites par un processus de Markov et écrire l'équation maîtresse correspondante, appelée équation maîtresse de Pauli :

$$\frac{dp_n(t)}{dt} = \sum_{n'} [W_{n,n'} p_{n'}(t) - W_{n',n} p_n(t)]. \quad (3.1)$$

L'équation (3.1) est une équation de bilan pour les probabilités moyennes. Elle permet en principe, si les taux de transition sont connus, d'obtenir les  $p_n(t)$  pour  $t > 0$  à partir de leurs valeurs initiales.

L'équation maîtresse de Pauli semble présenter un caractère d'universalité. Cependant, dans le cas d'un système quantique, elle n'est en réalité valable que dans des circonstances très particulières. Considérons par exemple un système de hamiltonien  $H_0$  possédant des états propres  $\{|\phi_n\rangle\}$ , d'énergies  $\epsilon_n$ , entre lesquels des transitions sont produites par un hamiltonien de perturbation<sup>12</sup>  $\lambda H_1$  (le paramètre de couplage réel  $\lambda$  mesurant la force de la perturbation). On désigne par  $\rho(t) = e^{-iH_0 t/\hbar} \rho e^{iH_0 t/\hbar}$  l'opérateur densité du système en représentation d'interaction (c'est-à-dire en représentation de Heisenberg par rapport au hamiltonien non perturbé  $H_0$ ). Sous l'effet de la perturbation  $\lambda H_1$ , l'opérateur densité évolue entre les instants  $t$  et  $t + \Delta t$  selon l'équation :

$$\rho(t + \Delta t) = U(t + \Delta t, t) \rho(t) U^\dagger(t + \Delta t, t), \quad (3.2)$$

où  $U(t + \Delta t, t)$  est l'opérateur d'évolution élémentaire  $e^{-i\lambda H_1 \Delta t/\hbar}$ . À partir de la formule (3.2), on obtient, en passant à la limite  $\Delta t \rightarrow 0$ , l'équation d'évolution de l'élément diagonal  $\rho_{nn}(t)$  de la matrice densité :

$$\frac{\partial \rho_{nn}(t)}{\partial t} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \left[ \sum_m \sum_p [U_{nm} \rho_{mp}(t) U_{pm}^*] - \rho_{nn}(t) \right]. \quad (3.3)$$

<sup>12</sup> Le hamiltonien  $H_1$  est supposé sans éléments diagonaux sur la base propre de  $H_0$  (c'est une hypothèse qu'il est toujours possible de faire, moyennant éventuellement une redéfinition appropriée de  $H_0$ ).

L'équation (3.3) n'est pas une équation de bilan pour les éléments diagonaux de la matrice densité. Les éléments non diagonaux de la matrice densité y interviennent par des contributions oscillantes.

S'il est possible de faire, à chaque instant, l'hypothèse des phases aléatoires selon laquelle les phases des amplitudes quantiques sont distribuées au hasard (ce qui revient à supposer que la matrice densité est diagonale à chaque instant), l'équation (3.3) prend la forme d'une équation de bilan pour les éléments diagonaux de  $\rho(t)$  :

$$\frac{\partial \rho_{nn}(t)}{\partial t} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \sum_m [ |U_{nm}|^2 \rho_{mm}(t) - |U_{mn}|^2 \rho_{nn}(t) ]. \quad (3.4)$$

En introduisant alors les taux de transition  $W_{n',n}$  définis par :

$$W_{n',n} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{|U_{n'n}|^2}{\Delta t}, \quad (3.5)$$

on obtient<sup>13</sup> pour les éléments diagonaux de la matrice densité une équation d'évolution ayant la forme de l'équation maîtresse de Pauli (3.1) :

$$\boxed{\frac{\partial \rho_{nn}(t)}{\partial t} = \sum_{n'} [W_{n,n'} \rho_{n'n'}(t) - W_{n',n} \rho_{nn}(t)].} \quad (3.6)$$

Dans l'équation (3.6), les taux de transition sont généralement exprimés à l'aide de la règle d'or de Fermi :

$$W_{n',n} = \frac{2\pi}{\hbar} \lambda^2 |\langle \phi_{n'} | H_1 | \phi_n \rangle|^2 \delta(\epsilon_n - \epsilon_{n'}). \quad (3.7)$$

### 3.2. Irréversibilité

Contrairement aux équations microscopiques du mouvement, l'équation maîtresse de Pauli n'est pas invariante par renversement du temps<sup>14</sup>. Elle est donc susceptible de décrire le comportement irréversible d'un système macroscopique. Cependant, comme le montre l'équation d'évolution générale (3.3), un système quantique n'obéit à l'équation maîtresse de Pauli que lorsque sa matrice densité peut être considérée comme diagonale sur la base des états  $\{|\phi_n\rangle\}$ . Même si la matrice densité est diagonale à un certain instant, elle ne l'est plus strictement ultérieurement, à cause de l'interaction  $\lambda H_1$ .

<sup>13</sup> Il convient d'identifier les éléments diagonaux  $\rho_{nn}(t)$  de la matrice densité avec les probabilités moyennes d'occupation  $p_n(t)$ .

<sup>14</sup> En effet, tous ses termes sont réels, et le temps apparaît linéairement dans la dérivée première.

La principale difficulté que l'on rencontre lorsque l'on cherche à établir l'équation maîtresse de Pauli est précisément la manière de passer de la description microscopique, réversible, à une description macroscopique, irréversible. Dans ce qui suit, nous allons présenter une méthode dans laquelle les approximations permettant d'arriver à une description irréversible apparaissent explicitement. Dans un premier temps, on écrit, *via* un calcul de perturbations au second ordre, une équation d'évolution pour les éléments diagonaux de la matrice densité. Cette équation, réversible, dite *équation maîtresse généralisée*, ne fait intervenir que les éléments diagonaux de  $\rho(t)$ . On montre ensuite comment, moyennant certaines hypothèses sur la structure de l'ensemble des états propres, on peut déduire de l'équation maîtresse généralisée (réversible), l'équation maîtresse de Pauli (irréversible).

## 4. Équation maîtresse généralisée

On considère ici un système quantique avec de très nombreux degrés de liberté, décrit par un hamiltonien  $H = H_0 + \lambda H_1$ . Par exemple, dans le cas d'un gaz de molécules en interaction,  $H_0$  peut être le hamiltonien du gaz parfait, le terme  $\lambda H_1$  représentant l'interaction entre les molécules. Ou bien, dans le cas d'un système en contact avec un thermostat,  $H_0$  peut être le hamiltonien décrivant l'ensemble du système et du thermostat non couplés entre eux, le terme  $\lambda H_1$  représentant le couplage. On souhaite étudier l'évolution statistique du système résultant des transitions entre les états propres de  $H_0$  produites par l'interaction  $\lambda H_1$ .

### 4.1. Équation d'évolution des éléments diagonaux de $\rho(t)$

On s'intéresse à l'évolution des éléments diagonaux de la matrice densité  $\rho(t)$  sur la base des états propres  $\{|\phi_n\rangle\}$  de  $H_0$ . On suppose que la matrice densité est diagonale à l'instant  $t = 0$  (hypothèse des phases initiales aléatoires) : à l'instant initial, le système se trouve donc dans l'état  $|\phi_n\rangle$  avec la probabilité moyenne  $\rho_{nn}(0)$ .

En effectuant un développement en perturbations au second ordre de l'équation de Liouville-von Neumann  $i\hbar\partial\rho(t)/\partial t = [H, \rho(t)]$ , on peut montrer<sup>15</sup> que  $\rho_{nn}(t)$  obéit à une équation d'évolution de la forme :

$$\frac{\partial\rho_{nn}(t)}{\partial t} = \lambda^2 \sum_{n' \neq n} \int_0^t dt' \Omega_{n,n'}(t-t') [\rho_{n'n'}(t') - \rho_{nn}(t')] + O(\lambda^3\rho), \quad (4.1)$$

où l'on a introduit les fonctions :

$$\Omega_{n,n'}(t) = \Omega_{n',n}(t) = \frac{2}{\hbar^2} |\langle\phi_{n'}|H_1|\phi_n\rangle|^2 \cos\left(\frac{\epsilon_n - \epsilon_{n'}}{\hbar}t\right). \quad (4.2)$$

<sup>15</sup> La démonstration de l'équation (4.1) est purement mathématique et ne fait pas intervenir d'arguments physiques. Nous ne la détaillons pas ici.

L'équation (4.1), qui ne fait intervenir que les éléments diagonaux de la matrice densité, est une équation maîtresse *retardée* ou *généralisée*<sup>16</sup>. Elle contient un *noyau mémoire* défini par les fonctions  $\Omega_{n,n'}(t)$ .

#### 4.2. Invariance par renversement du temps

L'équation maîtresse généralisée ne permet pas de décrire une évolution irréversible. Elle est en effet invariante par renversement du temps. Pour le montrer, changeons  $t$  en  $-t$  dans l'équation (4.1) (en ne conservant dans le second membre que le terme en  $\lambda^2$ ). Il vient :

$$-\frac{\partial \rho_{nn}(-t)}{\partial t} = \lambda^2 \sum_{n' \neq n} \int_0^{-t} dt' \Omega_{n,n'}(-t-t') [\rho_{n'n'}(t') - \rho_{nn}(t')]. \quad (4.3)$$

Comme le montre la formule (4.2),  $\Omega_{n,n'}(t)$  est une fonction paire. On peut donc écrire :

$$-\frac{\partial \rho_{nn}(-t)}{\partial t} = \lambda^2 \sum_{n' \neq n} \int_0^{-t} dt' \Omega_{n,n'}(t+t') [\rho_{n'n'}(t') - \rho_{nn}(t')], \quad (4.4)$$

soit, en posant  $t' = -t''$  :

$$\frac{\partial \rho_{nn}(-t)}{\partial t} = \lambda^2 \sum_{n' \neq n} \int_0^t dt'' \Omega_{n,n'}(t-t'') [\rho_{n'n'}(-t'') - \rho_{nn}(-t'')]. \quad (4.5)$$

Par conséquent, si un ensemble d'éléments diagonaux  $\{\rho_{nn}(t)\}$  est solution de l'équation (4.1), l'ensemble d'éléments  $\{\rho_{nn}(-t)\}$  l'est aussi. L'équation maîtresse généralisée est donc invariante par renversement du temps. Elle ne permet pas de décrire une évolution irréversible.

## 5. De l'équation maîtresse généralisée à l'équation maîtresse de Pauli

### 5.1. Passage à une équation maîtresse instantanée

Dans la limite des faibles couplages, et si  $t$  est assez petit par rapport au temps caractéristique  $\tau$  d'évolution des éléments diagonaux de la matrice densité (temps qui, d'après l'équation (4.1), est d'ordre  $\lambda^{-2}$ ), on peut négliger l'évolution de  $\rho$  entre les instants  $t'$  et  $t$ , et remplacer les éléments diagonaux de la matrice densité dans le second membre de l'équation (4.1) par leurs valeurs

<sup>16</sup> L'équation maîtresse généralisée (4.1) est quelquefois qualifiée de non markovienne, en raison du fait qu'elle fait intervenir les éléments diagonaux de la matrice densité aux instants  $t'$  antérieurs à  $t$ . Cette terminologie prête toutefois à confusion, car l'équation maîtresse généralisée ne contient pas suffisamment d'informations pour que l'on puisse déterminer si le processus qu'elle décrit est, ou non, markovien.

à l'instant  $t$ . Autrement dit, pour  $t \ll \tau$ , on peut réécrire l'équation (4.1) sous une forme non retardée :

$$\frac{\partial \rho_{nn}(t)}{\partial t} = \lambda^2 \sum_{n' \neq n} \left[ \int_0^t dt' \Omega_{nn'}(t') \right] [\rho_{n'n'}(t) - \rho_{nn}(t)]. \quad (5.1)$$

On a :

$$\int_0^t dt' \Omega_{nn'}(t') = \frac{2}{\hbar^2} |\langle \phi_{n'} | H_1 | \phi_n \rangle|^2 \frac{\hbar}{\epsilon_n - \epsilon_{n'}} \sin\left(\frac{\epsilon_n - \epsilon_{n'}}{\hbar} t\right). \quad (5.2)$$

Dans l'équation (5.1), les coefficients des éléments diagonaux de la matrice densité sont des fonctions du temps. Par ailleurs, cette équation reste invariante par renversement du temps. Ces deux caractéristiques la différencient de l'équation maîtresse de Pauli (3.6). Cependant, dans le cas d'un système possédant un très grand nombre de degrés de liberté, on peut, moyennant une approximation sur la forme du noyau mémoire, aboutir, à partir de l'équation (5.1), à l'équation maîtresse de Pauli.

### 5.2. Limite thermodynamique

Dans un système avec de nombreux degrés de liberté, les états propres non perturbés dépendent en général de plusieurs nombres quantiques. Nous désignerons chaque état d'énergie  $\epsilon$  par le couple  $(\epsilon, \alpha)$ . Les éléments de matrice de la perturbation et les éléments diagonaux de la matrice densité seront notés respectivement  $H_1(\epsilon, \alpha; \epsilon', \alpha')$  et  $\rho(\epsilon, \alpha; t)$ . Avec ces notations, et compte tenu de la formule (5.2), l'équation (5.1) se réécrit sous la forme :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho(\epsilon, \alpha; t)}{\partial t} = \lambda^2 \sum_{\alpha'} \sum_{\epsilon'} \frac{2}{\hbar^2} |H(\epsilon, \alpha; \epsilon', \alpha')|^2 \\ \times \frac{\hbar}{\epsilon - \epsilon'} \sin\left(\frac{\epsilon - \epsilon'}{\hbar} t\right) [\rho(\epsilon', \alpha'; t) - \rho(\epsilon, \alpha; t)]. \end{aligned} \quad (5.3)$$

Dans la limite thermodynamique où la taille du système tend vers l'infini, on peut introduire la densité d'états en énergie  $n(\epsilon)$ , et remplacer la somme discrète sur  $\epsilon'$  figurant au second membre de l'équation (5.3) par une intégrale sur l'énergie. On peut alors écrire pour tous les temps  $t$  (limités toutefois par  $\tau$ ) :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho(\epsilon, \alpha; t)}{\partial t} = \lambda^2 \sum_{\alpha'} \int d\epsilon' n(\epsilon') \frac{2}{\hbar^2} |H(\epsilon, \alpha; \epsilon', \alpha')|^2 \\ \times \frac{\hbar}{\epsilon - \epsilon'} \sin\left(\frac{\epsilon - \epsilon'}{\hbar} t\right) [\rho(\epsilon', \alpha'; t) - \rho(\epsilon, \alpha; t)]. \end{aligned} \quad (5.4)$$

À ce stade, l'équation d'évolution des éléments diagonaux de la matrice densité est encore réversible.

### 5.3. Approximation de mémoire courte

Introduisons l'échelle de temps microscopique  $\tau_c = \hbar/\Delta$ , où le paramètre  $\Delta$  caractérise la largeur en énergie de la fonction  $f(\epsilon') = \sum_{\alpha'} n(\epsilon') |H(\epsilon, \alpha; \epsilon', \alpha')|^2$ . Pour  $t \gg \tau_c$ , la fonction  $f(\epsilon')$  varie beaucoup plus lentement que la fonction  $[\hbar/(\epsilon - \epsilon')] \sin[(\epsilon - \epsilon')t/\hbar]$ , que l'on peut considérer dans cette limite comme une fonction delta de poids  $\pi\hbar$  centrée<sup>17</sup> en  $\epsilon$ . L'équation (5.4) s'écrit alors :

$$\frac{\partial \rho(\epsilon, \alpha; t)}{\partial t} = \lambda^2 \sum_{\alpha'} \int d\epsilon' n(\epsilon') \frac{2\pi}{\hbar} \delta(\epsilon - \epsilon') |H(\epsilon, \alpha; \epsilon', \alpha')|^2 \times [\rho(\epsilon', \alpha'; t) - \rho(\epsilon, \alpha; t)]. \quad (5.5)$$

Il vient, l'intégration sur  $\epsilon'$  une fois effectuée :

$$\frac{\partial \rho(\epsilon, \alpha; t)}{\partial t} = \sum_{\alpha'} [W(\alpha, \alpha') \rho(\epsilon, \alpha'; t) - W(\alpha', \alpha) \rho(\epsilon, \alpha; t)]. \quad (5.6)$$

Dans l'équation (5.6), on a posé :

$$W(\alpha', \alpha) = W(\alpha, \alpha') = \frac{2\pi}{\hbar} \lambda^2 |H(\epsilon, \alpha'; \epsilon, \alpha)|^2 n(\epsilon). \quad (5.7)$$

L'équation (5.6), avec les taux de transition (5.7), est l'équation maîtresse de Pauli.

Contrairement à l'équation maîtresse généralisée, l'équation maîtresse de Pauli n'est pas invariante par renversement du temps. Elle décrit une évolution irréversible du système. Une équation d'évolution irréversible est donc obtenue à partir du moment où l'on fait l'hypothèse  $t \gg \tau_c$ , dite *approximation de mémoire courte*. C'est alors seulement que l'évolution des éléments diagonaux de la matrice densité devient analogue à celle des probabilités  $p_n(t)$  d'un processus markovien.

## 6. Discussion

### 6.1. Domaine de validité

Revenons sur les hypothèses nécessaires à l'établissement de l'équation maîtresse de Pauli. Parmi celles-ci figurent tout d'abord les hypothèses faites pour obtenir l'équation maîtresse généralisée (4.1) (calcul de perturbations, hypothèse des phases initiales aléatoires). Ensuite, interviennent le passage à la

<sup>17</sup> On utilise la formule :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\hbar}{\epsilon - \epsilon'} \sin\left(\frac{\epsilon - \epsilon'}{\hbar} t\right) = \pi\hbar \delta(\epsilon - \epsilon').$$

limite thermodynamique, puis le passage à la limite  $t \gg \tau_c$  (approximation de mémoire courte), l'ordre dans lequel sont prises ces deux limites étant essentiel. Lorsque le paramètre de couplage  $\lambda$  est fini, l'équation maîtresse de Pauli n'est valable que pour des temps  $t \ll \tau$ , où  $\tau = O(\lambda^{-2})$ . Pour que l'équation maîtresse de Pauli soit valable à tout instant  $t$ , il faut se placer dans la limite  $\lambda \rightarrow 0$ ,  $t \rightarrow \infty$ , le produit  $\lambda^2 t$  restant fini.

Comme dans le cas des équations maîtresses régissant la probabilité de transition des processus markoviens, on retrouve, pour l'établissement de l'équation maîtresse de Pauli, la nécessité de l'existence de deux échelles de temps bien séparées. L'échelle de temps courte  $\tau_c$  caractérise la durée d'une interaction microscopique provoquant une transition d'un état vers un autre. L'échelle de temps longue  $\tau$  correspond au temps typique séparant deux interactions microscopiques, et dépend de la force du couplage. La description de l'évolution en termes d'équation maîtresse n'est possible que si  $\tau_c \ll \tau$ . Elle est alors valable pour des temps  $t$  tels que  $\tau_c \ll t \ll \tau$ .

## 6.2. Description à gros grains

Il reste à déterminer dans quelles conditions et sous quelles hypothèses l'équation maîtresse de Pauli, établie pour des temps compris entre  $\tau_c$  et  $\tau$ , peut être utilisée à des temps arbitrairement grands, et en particulier pour décrire l'approche de l'équilibre (qui se fait typiquement sur des durées de l'ordre de quelques  $\tau$ ).

L'équation maîtresse de Pauli est une équation différentielle linéaire du premier ordre à coefficients constants. Ainsi, la matrice densité étant supposée diagonale au temps  $t$ , l'équation de Pauli permet, au moyen d'un calcul perturbatif, de déterminer l'évolution de ses éléments diagonaux jusqu'à des temps de l'ordre de  $t + \Delta t$ , avec  $\tau_c \ll \Delta t \ll \tau$ . Si, de nouveau, on suppose que la matrice densité est diagonale au temps  $t + \Delta t$ , on peut, de même, utiliser l'équation maîtresse pour obtenir les éléments diagonaux de la matrice densité au temps  $t + 2\Delta t$ , et ainsi de suite. L'équation maîtresse de Pauli permet de cette façon d'obtenir la matrice densité à tout instant<sup>18</sup>, à la condition de travailler sur une échelle de temps à *gros grains*, c'est-à-dire avec une résolution limitée par  $\Delta t$ . On peut dans cet esprit utiliser l'équation maîtresse de Pauli pour des temps  $t$  bien supérieurs à  $\tau$ , et donc en particulier pour étudier l'approche de l'équilibre d'un système macroscopique.

## 6.3. Limite de van Hove

Les conditions nécessaires à l'établissement de l'équation maîtresse de Pauli ont été réexaminées par la suite, en particulier par L. van Hove en 1955 et I. Prigogine en 1962, notamment dans le but de s'affranchir de l'hypothèse des phases initiales aléatoires répétée.

<sup>18</sup> La dérivée  $\partial \rho_{nn}(t)/\partial t$  représente alors en fait  $(1/\Delta t)[\rho_{nn}(t + \Delta t) - \rho_{nn}(t)]$ .

Van Hove considère l'opérateur d'évolution  $\exp(-iHt/\hbar)$ , où  $H = H_0 + \lambda H_1$ . Un développement en perturbations tronqué après quelques ordres en  $\lambda$  n'est valable qu'aux temps très courts. Pour décrire l'approche de l'équilibre, il faut pouvoir étudier des temps au moins de l'ordre du temps typique séparant deux interactions microscopiques. Celui-ci est proportionnel à  $\lambda^{-2}$  si les interactions individuelles sont décrites dans l'approximation de Born. Ceci suggère que  $\lambda$  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 l'on néglige ceux du type  $\lambda^m t^n$  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 maîtresse de Pauli.

## Bibliographie

- C. COHEN-TANNOUJJI, J. DUPONT-ROC et G. GRYNBERG, *Processus d'interaction entre photons et atomes*, InterÉditions/Éditions du CNRS, Paris, 1988.
- W. FELLER, *An introduction to probability theory and its applications*, Vol. 1, Wiley, New-York, third edition, 1968 ; Vol. 2, Wiley, New York, second edition, 1971.
- C.W. GARDINER, *Handbook of stochastic methods*, Springer-Verlag, Berlin, second edition, 1985.
- N.G. VAN KAMPEN, *Stochastic processes in physics and chemistry*, North-Holland, Amsterdam, second edition, 1992.
- 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*, Springer-Verlag, Berlin, second edition, 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, New York, 1984.
- I. PRIGOGINE, *Non-equilibrium statistical mechanics*, Interscience, New York, 1962.
- L.E. REICHL, *A modern course in statistical physics*, Wiley, New York, second edition, 1998.
- 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. 2 : *Relaxation and hydrodynamic processes*, Akademie Verlag, Berlin, 1996.
- R. ZWANZIG, *Nonequilibrium statistical mechanics*, Oxford University Press, Oxford, 2001.

## Références

- W. PAULI, dans *Probleme der Modernen Physik*, S. Hirzel, Leipzig, 1928 ; reproduit dans *Collected scientific papers by W. Pauli* (R. KRONIG and V.E. WEISSKOPF Editors), Interscience, New York (1964).

L. VAN HOVE, Quantum-mechanical perturbations giving rise to a statistical transport equation, *Physica* **21**, 517 (1955).

L. VAN HOVE, The approach to equilibrium in quantum statistics. A perturbation treatment to general order, *Physica* **23**, 441 (1957).

R. ZWANZIG, Statistical mechanics of irreversibility, dans *Lectures in theoretical physics*, Vol. 3 (W.E. BRITTIN, B.W. DOWNS and J. DOWNS Editors), Interscience, New York, 1961.

R. ZWANZIG, On the identity of three generalized master equations, *Physica* **30**, 1109 (1964).

I. OPPENHEIM and K.E. SHULER, Master equations and Markov processes, *Phys. Rev. B* **138**, 1007 (1965).

O. PENROSE, Foundations of statistical mechanics, *Rep. Prog. Phys.* **42**, 129 (1979).

# Chapitre 10

## Mouvement brownien. Modèle de Langevin

*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 façon générale, une particule en suspension dans un fluide se trouve en mouvement brownien lorsque le rapport entre sa masse et la masse de l'une des molécules du fluide est grand devant l'unité.*

*L'idée selon laquelle le mouvement d'une particule brownienne est une conséquence du mouvement des molécules plus légères du fluide environnant s'est répandue au cours de la seconde moitié du XIX<sup>e</sup> siècle. C'est en 1905 qu'A. Einstein a donné la première explication théorique de ce phénomène. La vérification expérimentale directe de la théorie d'Einstein a permis d'établir les fondements de la théorie atomique de la matière (on peut citer en particulier la mesure du nombre d'Avogadro par J. Perrin en 1908). Une théorie plus complète du mouvement brownien a été proposée par P. Langevin en 1908.*

*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). Des modèles faisant appel au mouvement brownien ou à des généralisations de celui-ci sont d'ailleurs couramment utilisés aujourd'hui en mathématiques financières. Sur un plan plus général, le mouvement brownien a joué un rôle important en mathématiques : historiquement, c'est en effet pour représenter le déplacement d'une particule brownienne qu'un processus stochastique a été construit pour la première fois (N. Wiener, 1923).*

*L'importance du mouvement brownien en physique statistique hors d'équilibre vient de ce que les concepts et les méthodes mis en œuvre pour l'étudier 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. Modèle de Langevin

Le mouvement brownien est le mouvement compliqué, de type erratique, effectué par une particule « lourde »<sup>1</sup> immergée dans un fluide et subissant des collisions avec les molécules de celui-ci.

Les premières explications théoriques du mouvement brownien furent données, indépendamment, par A. Einstein en 1905 et M. Smoluchowski en 1906. Dans ces premiers modèles, l'inertie de la particule brownienne n'était pas prise en compte. Une description plus élaborée du mouvement brownien, tenant compte des effets de l'inertie, a été mise au point par P. Langevin en 1908. C'est cette théorie que nous présenterons tout d'abord.

### 1.1. Équation de Langevin

Le modèle de Langevin est un modèle phénoménologique classique. Raisonant pour simplifier à une dimension, on repère la position de la particule brownienne 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  $\gamma > 0$ , et une force fluctuante  $F(t)$ , représentant les impacts incessants des molécules du fluide sur la particule. La force fluctuante, supposée indépendante de la vitesse de la particule, est considérée comme une force extérieure, appelée *force de Langevin*.

En l'absence de potentiel, la particule brownienne est dite « libre ». Son équation du mouvement, l'*équation de Langevin*, s'écrit :

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -m\gamma \frac{dx}{dt} + F(t), \quad (1.1)$$

ou encore :

$$\boxed{m \frac{dv}{dt} = -m\gamma v + F(t), \quad v = \frac{dx}{dt}.} \quad (1.2)$$

L'équation de Langevin est historiquement le premier exemple d'une équation différentielle stochastique, c'est-à-dire contenant un terme aléatoire  $F(t)$  avec des propriétés statistiques spécifiées. La solution  $v(t)$  de l'équation (1.2) pour une condition initiale donnée est elle-même un processus stochastique.

Dans le modèle de Langevin, la force de frottement  $-m\gamma v$  et la force fluctuante  $F(t)$  représentent deux conséquences d'un même phénomène physique (les collisions de la particule brownienne avec les molécules du fluide). Il reste, pour définir complètement le modèle, à caractériser les propriétés statistiques de la force aléatoire.

<sup>1</sup> On entend ici par lourde une particule de masse beaucoup plus grande que celle de l'une des molécules du fluide.

### 1.2. Hypothèses sur la force de Langevin

Le fluide, appelé aussi *bain*, est supposé se trouver dans un état stationnaire<sup>2</sup>. En ce qui le concerne, aucun instant ne joue de rôle privilégié. La force fluctuante agissant sur la particule brownienne est donc modélisée par un processus aléatoire stationnaire. Par suite, la moyenne<sup>3</sup> 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  $t - t'$ .

Outre ces caractéristiques minimales, le modèle de Langevin contient un certain nombre d'hypothèses supplémentaires sur la force aléatoire.

- *Valeur moyenne*

On suppose que la valeur moyenne de la force de Langevin est nulle :

$$\langle F(t) \rangle = 0. \quad (1.3)$$

Cette hypothèse est nécessaire pour qu'à l'équilibre la valeur moyenne de la vitesse de la particule brownienne soit nulle (il n'y a pas de force extérieure appliquée).

- *Fonction d'autocorrélation*

La fonction d'autocorrélation de la force aléatoire,

$$g(\tau) = \langle F(t)F(t + \tau) \rangle, \quad (1.4)$$

est une fonction paire de  $\tau$ , décroissant sur un temps caractéristique  $\tau_c$  (temps de corrélation). On pose :

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(\tau) d\tau = 2\mathcal{D}m^2 \quad (1.5)$$

(la signification du paramètre  $\mathcal{D}$  sera précisée par la suite). Le temps de corrélation  $\tau_c$  est de l'ordre de l'intervalle de temps moyen séparant deux collisions successives des molécules du fluide sur la particule brownienne. Si ce temps est beaucoup plus court que les autres temps caractéristiques, comme par exemple le temps de relaxation de la vitesse moyenne à partir d'une valeur initiale bien définie<sup>4</sup>, il est possible d'assimiler  $g(\tau)$  à une fonction delta de poids  $2\mathcal{D}m^2$  :

$$g(\tau) = 2\mathcal{D}m^2 \delta(\tau). \quad (1.6)$$

---

<sup>2</sup> On considérera le plus souvent que le bain est en équilibre thermodynamique.

<sup>3</sup> Les moyennes intervenant ici sont définies comme des moyennes d'ensemble calculées à l'aide de la fonction de distribution du bain (voir le complément 10.B).

<sup>4</sup> Voir le paragraphe 2.2.

- *Caractère gaussien de la force de Langevin*

Le plus souvent, on suppose en outre, par commodité de calcul, que  $F(t)$  est un processus gaussien. Toutes les propriétés statistiques de la force de Langevin sont alors calculables à partir de la seule donnée de sa moyenne et de sa fonction d'autocorrélation<sup>5</sup>.

## 2. Réponse et relaxation

L'équation de Langevin est une équation différentielle stochastique linéaire. Cette linéarité permet de calculer exactement les propriétés moyennes de réponse et de relaxation de la particule brownienne.

### 2.1. Réponse à une perturbation extérieure. Mobilité

On suppose que s'exerce sur la particule une force extérieure appliquée dépendant du temps (mais indépendante de la position de la particule). Cette force  $F_{\text{ext}}(t)$  s'ajoute à la force aléatoire  $F(t)$ . L'équation du mouvement de la particule brownienne s'écrit alors :

$$m \frac{dv}{dt} = -m\gamma v + F(t) + F_{\text{ext}}(t), \quad v = \frac{dx}{dt}. \quad (2.1)$$

En moyenne, on a :

$$m \frac{d\langle v \rangle}{dt} = -m\gamma \langle v \rangle + F_{\text{ext}}(t), \quad \langle v \rangle = \frac{d\langle x \rangle}{dt}. \quad (2.2)$$

Pour une force appliquée harmonique  $F_{\text{ext}}(t) = \Re e(F e^{-i\omega t})$ , la solution de l'équation (2.2) est, en régime stationnaire, de la forme :

$$\langle v(t) \rangle = \Re e(\langle v \rangle e^{-i\omega t}), \quad (2.3)$$

avec :

$$\langle v \rangle = \mathcal{A}(\omega) F. \quad (2.4)$$

La quantité :

$$\boxed{\mathcal{A}(\omega) = \frac{1}{m} \frac{1}{\gamma - i\omega}} \quad (2.5)$$

est l'admittance complexe du modèle de Langevin.

---

<sup>5</sup> Cette hypothèse peut se justifier à partir du théorème de la limite centrale : en effet, par suite des nombreux chocs subis par la particule brownienne, la force  $F(t)$  peut être considérée comme résultant de la superposition d'un grand nombre de fonctions aléatoires distribuées de manière identique.

Plus généralement, pour une force extérieure  $F_{\text{ext}}(t)$  de transformée de Fourier<sup>6</sup>  $F_{\text{ext}}(\omega)$ , la vitesse moyenne  $\langle v(t) \rangle$  solution de l'équation (2.2) a pour transformée de Fourier :

$$\langle v(\omega) \rangle = \mathcal{A}(\omega) F_{\text{ext}}(\omega). \quad (2.6)$$

La vitesse moyenne de la particule brownienne répond linéairement à la force extérieure appliquée. On peut associer à cette réponse un coefficient de transport. La particule brownienne, si elle porte une charge  $q$ , acquiert sous l'effet d'un champ électrique statique  $E$  la vitesse limite  $\langle v \rangle = qE/m\gamma$ . Sa mobilité  $\mu = \langle v \rangle / E$  est donc<sup>7</sup> :

$$\mu = \frac{q}{m\gamma} = q\mathcal{A}(\omega = 0). \quad (2.7)$$

## 2.2. Évolution de la vitesse à partir d'une valeur initiale bien définie

On suppose maintenant qu'il n'y a pas de force extérieure appliquée et qu'à l'instant  $t = 0$  la vitesse de la particule brownienne a une valeur bien définie, non aléatoire, notée  $v_0$  :

$$v(0) = v_0. \quad (2.8)$$

La solution de l'équation (1.2) correspondant à la condition initiale (2.8) s'écrit :

$$v(t) = v_0 e^{-\gamma t} + \frac{1}{m} \int_0^t F(t') e^{-\gamma(t-t')} dt', \quad t > 0. \quad (2.9)$$

La vitesse  $v(t)$  de la particule brownienne est un processus aléatoire. Dans les conditions définies ci-dessus, ce processus n'est pas stationnaire. Nous allons calculer la moyenne et la variance de  $v(t)$  à un instant quelconque  $t > 0$ .

### • Vitesse moyenne

Comme la force fluctuante est nulle en moyenne, on obtient, à partir de la formule (2.9) :

$$\langle v(t) \rangle = v_0 e^{-\gamma t}, \quad t > 0. \quad (2.10)$$

La vitesse moyenne relaxe exponentiellement vers zéro avec un temps de relaxation  $\tau_r = \gamma^{-1}$ .

---

<sup>6</sup> Pour simplifier, nous gardons la même notation  $F_{\text{ext}}(\cdot)$  pour la force  $F_{\text{ext}}(t)$  et sa transformée de Fourier  $F_{\text{ext}}(\omega)$ , ainsi que la même notation  $\langle v(\cdot) \rangle$  pour la vitesse moyenne  $\langle v(t) \rangle$  et sa transformée de Fourier  $\langle v(\omega) \rangle$ .

<sup>7</sup> Aucune confusion n'étant possible ici avec un potentiel chimique, la mobilité de dérive de la particule brownienne est désignée simplement par  $\mu$  (et non  $\mu_D$ ).

- *Variance de la vitesse*

La variance de la vitesse est définie par exemple par la formule suivante :

$$\sigma_v^2(t) = \langle [v(t) - \langle v(t) \rangle]^2 \rangle. \quad (2.11)$$

Il vient, à partir des formules (2.9) et (2.10) :

$$\sigma_v^2(t) = \frac{1}{m^2} \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \langle F(t')F(t'') \rangle e^{-\gamma(t-t')} e^{-\gamma(t-t'')}. \quad (2.12)$$

Lorsque la fonction d'autocorrélation de la force de Langevin est donnée par la formule simplifiée (1.6), on obtient :

$$\sigma_v^2(t) = 2\mathcal{D} \int_0^t e^{-2\gamma(t-t')} dt', \quad (2.13)$$

soit :

$$\sigma_v^2(t) = \frac{\mathcal{D}}{\gamma} (1 - e^{-2\gamma t}), \quad t > 0. \quad (2.14)$$

À l'instant  $t = 0$ , la variance de la vitesse est nulle (la vitesse initiale est une variable certaine). Sous l'effet de la force de Langevin, des fluctuations de vitesse apparaissent et la variance  $\sigma_v^2(t)$  augmente avec le temps. Cette croissance est tout d'abord linéaire :

$$\sigma_v^2(t) \simeq 2\mathcal{D}t, \quad t \ll \tau_r. \quad (2.15)$$

On peut interpréter la formule (2.15) comme décrivant un phénomène de diffusion dans l'espace des vitesses. Le paramètre  $\mathcal{D}$ , qui a été introduit dans la définition de  $g(\tau)$  (formule (1.6)), a la signification d'un *coefficient de diffusion dans l'espace des vitesses*. La variance de la vitesse n'augmente toutefois pas indéfiniment, mais finit par saturer à la valeur  $\mathcal{D}/\gamma$  :

$$\sigma_v^2(t) \simeq \frac{\mathcal{D}}{\gamma}, \quad t \gg \tau_r. \quad (2.16)$$

### 2.3. Second théorème de fluctuation-dissipation

On peut aussi écrire la variance de la vitesse sous la forme :

$$\sigma_v^2(t) = \langle v^2(t) \rangle - \langle v(t) \rangle^2. \quad (2.17)$$

Pour  $t \gg \tau_r$ , la vitesse moyenne tend vers zéro (formule (2.10)). Les équations (2.16) et (2.17) montrent qu'alors  $\langle v^2(t) \rangle$  tend vers une valeur limite  $\mathcal{D}/\gamma$  indépendante de  $v_0$ . L'énergie moyenne  $\langle E(t) \rangle = m\langle v^2(t) \rangle/2$  tend vers la limite correspondante  $\langle E \rangle = m\mathcal{D}/2\gamma$ . La particule brownienne est alors en équilibre avec le bain.

Si le bain se trouve lui-même en équilibre thermodynamique à la température  $T$ , l'énergie moyenne de la particule en équilibre avec le bain prend sa valeur d'équipartition  $\langle E \rangle = kT/2$ . On en déduit une relation entre le coefficient de diffusion  $\mathcal{D}$ , associé aux fluctuations de la vitesse, et le coefficient de frottement  $\gamma$ , qui caractérise la dissipation :

$$\gamma = \frac{m}{kT} \mathcal{D}. \quad (2.18)$$

En utilisant la formule (1.5), on peut réécrire l'équation (2.18) sous la forme<sup>8</sup> :

$$\gamma = \frac{1}{2mkT} \int_{-\infty}^{\infty} \langle F(t)F(t+\tau) \rangle d\tau. \quad (2.19)$$

L'équation (2.19) relie le coefficient de frottement à la fonction d'autocorrélation de la force de Langevin. Elle est connue sous le nom de *second théorème de fluctuation-dissipation*<sup>9</sup>. Ce théorème traduit ici le fait que la force de frottement et la force fluctuante représentent deux facettes du même phénomène physique, les collisions de la particule brownienne avec les molécules du fluide environnant.

#### 2.4. Évolution du déplacement à partir d'une position initiale bien définie. Diffusion de la particule brownienne

On suppose qu'à l'instant  $t = 0$  la position de la particule a une valeur bien définie :

$$x(0) = x_0. \quad (2.20)$$

En intégrant l'expression (2.9) de la vitesse entre les instants 0 et  $t$ , on obtient, compte tenu de la condition initiale (2.20) :

$$x(t) = x_0 + \frac{v_0}{\gamma}(1 - e^{-\gamma t}) + \frac{1}{m} \int_0^t \frac{1 - e^{-\gamma(t-t')}}{\gamma} F(t') dt', \quad t > 0. \quad (2.21)$$

Le déplacement  $x(t) - x_0$  de la particule brownienne est, lui aussi, un processus aléatoire. Ce processus n'est pas stationnaire. Nous allons calculer en fonction du temps la moyenne et la variance du déplacement, ainsi que la quantité  $\langle [x(t) - x_0]^2 \rangle$ .

<sup>8</sup> On montrera au paragraphe 4.4 que cette relation peut s'étendre au cas où la fonction d'autocorrélation de la force de Langevin n'est pas une fonction delta mais une fonction de largeur finie caractérisée par le temps de corrélation  $\tau_c$ , pourvu toutefois que l'on ait  $\tau_c \ll \tau_r$ . Voir également à ce sujet le complément 10.A.

<sup>9</sup> De façon générale, le théorème de fluctuation-dissipation, dont il existe diverses formulations, constitue le cœur de la théorie de la réponse linéaire (voir le chapitre 14). Dans le cas du mouvement brownien décrit par le modèle de Langevin, la terminologie de second théorème de fluctuation-dissipation, associée à la formule (2.19) pour l'intégrale de la fonction d'autocorrélation de la force aléatoire, est due à R. Kubo.

- *Déplacement moyen*

On a :

$$\langle x(t) \rangle = x_0 + \frac{v_0}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t}), \quad t > 0. \quad (2.22)$$

Pour  $t \gg \tau_r$ , le déplacement moyen  $\langle x(t) \rangle - x_0$  tend vers la limite finie  $v_0/\gamma$ .

- *Variance du déplacement*

La variance du déplacement  $x(t) - x_0$  est aussi la variance de la position  $x(t)$ , définie par exemple par la formule :

$$\sigma_x^2(t) = \langle [x(t) - \langle x(t) \rangle]^2 \rangle. \quad (2.23)$$

On obtient, à partir des formules (2.21) et (2.22),

$$\sigma_x^2(t) = \frac{1}{m^2 \gamma^2} \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \langle F(t') F(t'') \rangle [1 - e^{-\gamma(t-t')}] [1 - e^{-\gamma(t-t'')}], \quad (2.24)$$

soit, en prenant pour la fonction d'autocorrélation de la force de Langevin l'expression simplifiée (1.6) :

$$\sigma_x^2(t) = \frac{2D}{\gamma^2} \int_0^t (1 - e^{-\gamma t'})^2 dt'. \quad (2.25)$$

Il vient, l'intégration une fois effectuée :

$$\sigma_x^2(t) = \frac{2D}{\gamma^2} \left( t - 2 \frac{1 - e^{-\gamma t}}{\gamma} + \frac{1 - e^{-2\gamma t}}{2\gamma} \right), \quad t > 0. \quad (2.26)$$

À partir de sa valeur initiale nulle, la variance du déplacement croît, tout d'abord comme  $t^3$  pour  $t \ll \tau_r$ , puis comme  $2Dt/\gamma^2$  pour  $t \gg \tau_r$ .

Par ailleurs, comme  $x(t) - x_0 = x(t) - \langle x(t) \rangle + \langle x(t) \rangle - x_0$ , on a :

$$\langle [x(t) - x_0]^2 \rangle = \sigma_x^2(t) + \frac{v_0^2}{\gamma^2} (1 - e^{-\gamma t})^2, \quad t > 0. \quad (2.27)$$

Pour  $t \gg \tau_r$ , on a donc :

$$\langle [x(t) - x_0]^2 \rangle \simeq 2 \frac{D}{\gamma^2} t. \quad (2.28)$$

Les formules (2.26) et (2.28) montrent que la particule brownienne diffuse aux grands temps. Le coefficient de diffusion  $D$  est relié au coefficient de diffusion dans l'espace des vitesses par la formule :

$$\boxed{D = \frac{D}{\gamma^2}} \quad (2.29)$$

### 2.5. Limite visqueuse

Dans les premières théories du mouvement brownien, proposées par A. Einstein en 1905 et M. Smoluchowski en 1906, le comportement diffusif de la particule brownienne est obtenu plus simplement. On ne s'intéresse qu'à une seule variable dynamique, le déplacement de la particule. On ne tient pas compte du terme d'inertie dans l'équation du mouvement, que l'on écrit sous la forme approchée suivante :

$$\eta \frac{dx}{dt} = F(t). \quad (2.30)$$

La fonction d'autocorrélation de la force aléatoire est écrite sous la forme :

$$\langle F(t)F(t') \rangle = 2D\eta^2\delta(t-t'). \quad (2.31)$$

L'équation (2.30), complétée par l'équation (2.31), décrit le mouvement brownien dans la *limite visqueuse*, dans laquelle le frottement est suffisamment fort pour que le terme d'inertie puisse être négligé<sup>10</sup>. Le mouvement brownien est alors dit *suramorti*. Cette description, valable pour des intervalles de temps d'évolution suffisamment grands, correspond bien aux observations expérimentales de J. Perrin.

Dans la limite visqueuse, le déplacement de la particule brownienne s'obtient directement en intégrant l'équation (2.30). Avec la condition initiale (2.20), il s'écrit<sup>11</sup> :

$$x(t) - x_0 = \frac{1}{\eta} \int_0^t F(t') dt'. \quad (2.32)$$

En utilisant l'expression (2.31) de la fonction d'autocorrélation de la force aléatoire, on obtient, quel que soit  $t$  :

$$\langle [x(t) - x_0]^2 \rangle = 2Dt. \quad (2.33)$$

Le mouvement de la particule brownienne est, dans cette description, diffusif à tout temps.

### 2.6. Relation d'Einstein

À partir des formules (2.7) et (2.29), on obtient une relation entre la mobilité et le coefficient de diffusion de la particule brownienne,

$$\frac{D}{\mu} = \frac{mD}{q\gamma}, \quad (2.34)$$

<sup>10</sup> Plus précisément, l'équation (2.30) peut être obtenue à partir de l'équation de Langevin (1.2) dans la limite  $m \rightarrow 0$ ,  $\gamma \rightarrow \infty$ , le coefficient de viscosité  $\eta = m\gamma$  restant fini. L'équation (2.31), quant à elle, est la traduction de l'équation (1.6) en termes des paramètres pertinents que sont dans ce cas  $D$  et  $\eta$ .

<sup>11</sup> Lorsque la force  $F(t)$  est modélisée par un processus aléatoire stationnaire gaussien de fonction d'autocorrélation  $g(\tau) = 2D\eta^2\delta(\tau)$ , le processus  $x(t) - x_0$  défini par la formule (2.32) est appelé *processus de Wiener* (voir le chapitre 11).

qui s'écrit aussi, compte tenu du second théorème de fluctuation-dissipation (2.18) :

$$\boxed{\frac{D}{\mu} = \frac{kT}{q}} \quad (2.35)$$

La formule (2.35) est la relation d'Einstein entre le coefficient de diffusion  $D$ , associé aux fluctuations du déplacement, et la mobilité  $\mu$ , reliée à la dissipation. La relation d'Einstein est une forme du *premier théorème de fluctuation-dissipation*<sup>12</sup>. On peut aussi l'écrire sous la forme d'une relation entre  $D$  et  $\eta$  :

$$\boxed{D = \frac{kT}{\eta}} \quad (2.36)$$

### 3. Fluctuations de vitesse à l'équilibre

On s'intéresse ici à la dynamique des fluctuations de la vitesse d'une particule brownienne en équilibre avec le bain. On suppose, comme précédemment, que celui-ci est en équilibre thermodynamique à la température  $T$ .

Pour obtenir l'expression de la vitesse de la particule brownienne à l'équilibre, on commence par écrire la solution  $v(t)$  de l'équation de Langevin avec la condition initiale<sup>13</sup>  $v(t_0) = v_0$  :

$$v(t) = v_0 e^{-\gamma(t-t_0)} + \frac{1}{m} \int_{t_0}^t F(t') e^{-\gamma(t-t')} dt'. \quad (3.1)$$

On suppose ensuite que l'instant initial  $t_0$  est reporté à  $-\infty$ . Comme le montre la formule (3.1), la valeur initiale de la vitesse est alors « oubliée » et l'on a :

$$v(t) = \frac{1}{m} \int_{-\infty}^t F(t') e^{-\gamma(t-t')} dt'. \quad (3.2)$$

Dans ces conditions, à tout instant  $t$  fini, la particule se trouve en équilibre avec le bain. Sa vitesse  $v(t)$  est alors un processus aléatoire stationnaire<sup>14</sup>, dont nous nous proposons de calculer la fonction d'autocorrélation. La valeur moyenne de la vitesse étant nulle à l'équilibre, la fonction d'autocorrélation de  $v(t)$  représente la dynamique des fluctuations de vitesse à l'équilibre.

<sup>12</sup> Ce théorème sera établi de manière plus générale au paragraphe 3.4.

<sup>13</sup> L'équation (3.1) est donc la généralisation de l'équation (2.9) à un instant initial  $t_0$  quelconque.

<sup>14</sup> Lorsque la force  $F(t)$  est modélisée par un processus aléatoire stationnaire gaussien de fonction d'autocorrélation  $g(\tau) = 2\mathcal{D}m^2\delta(\tau)$ , le processus stationnaire  $v(t)$  défini par la formule (3.2) est appelé *processus d'Ornstein-Uhlenbeck* (voir le chapitre 11 et le complément 11.B).

**3.1. Fonction de corrélation entre la force de Langevin et la vitesse**

Tout d'abord, à partir de la formule (3.2), il est possible de calculer la fonction de corrélation  $\langle v(t)F(t') \rangle$  :

$$\langle v(t)F(t') \rangle = \frac{1}{m} \int_{-\infty}^t \langle F(t'')F(t') \rangle e^{-\gamma(t-t'')} dt'' \tag{3.3}$$

Lorsque la fonction d'autocorrélation de la force de Langevin est de la forme (1.6), l'équation (3.3) s'écrit :

$$\langle v(t)F(t') \rangle = 2\mathcal{D}m \int_{-\infty}^t \delta(t' - t'') e^{-\gamma(t-t'')} dt'' \tag{3.4}$$

On en déduit :

$$\langle v(t)F(t') \rangle = \begin{cases} 2\mathcal{D}m e^{-\gamma(t-t')}, & t' < t \\ 0, & t' > t. \end{cases} \tag{3.5}$$

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  $\tau_c$  de la force de Langevin n'est pas nul, et le résultat (3.5) n'est correct que pour  $|t - t'| \gg \tau_c$ . La prise en compte d'un temps de corrélation fini a pour effet d'adoucir la discontinuité présente dans l'expression (3.5), la fonction de corrélation  $\langle v(t)F(t') \rangle$  passant en fait continuellement de sa valeur maximale à 0, sur un intervalle de temps de l'ordre de  $\tau_c$ . L'allure, à  $\tau_c$  fini, de la courbe représentant la fonction de corrélation  $\langle v(t)F(t') \rangle$  en fonction de  $t'$ , le temps  $t$  étant fixé, est représentée sur la Fig. 1.

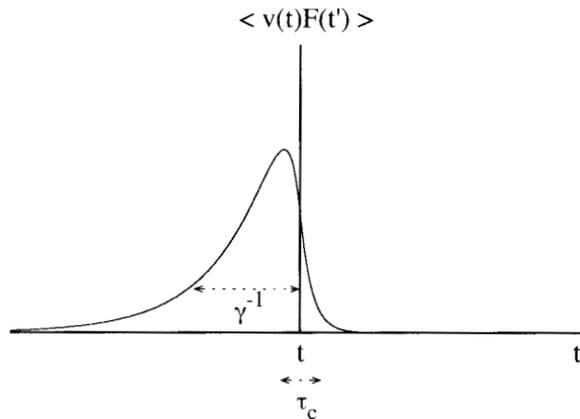


Fig. 1. Fonction de corrélation entre la force de Langevin et la vitesse, à  $\tau_c$  fini.

### 3.2. Fonction d'autocorrélation de la vitesse à l'équilibre

La fonction d'autocorrélation  $\langle v(t)v(t') \rangle$  s'écrit par exemple, en remplaçant  $v(t)$  par son expression (3.2) :

$$\langle v(t)v(t') \rangle = \frac{1}{m} \int_{-\infty}^t \langle F(t'')v(t') \rangle e^{-\gamma(t-t'')} dt''. \quad (3.6)$$

Si l'on néglige  $\tau_c$ , il vient, en tenant compte de la formule (3.5) :

$$\langle v(t)v(t') \rangle = \frac{D}{\gamma} e^{-\gamma|t-t'|}. \quad (3.7)$$

La décroissance de la fonction d'autocorrélation de la vitesse est décrite par une exponentielle de constante de temps  $\tau_r = \gamma^{-1}$ .

Négliger  $\tau_c$  conduit ainsi à une fonction d'autocorrélation de la vitesse à l'équilibre « en toile de tente ». Une telle fonction n'est pas différentiable à l'origine. Cette singularité disparaît lorsque l'on tient compte du fait que le temps  $\tau_c$  est en réalité fini. On peut montrer qu'alors le départ de la fonction d'autocorrélation de la vitesse est parabolique<sup>15</sup> (Fig. 2).

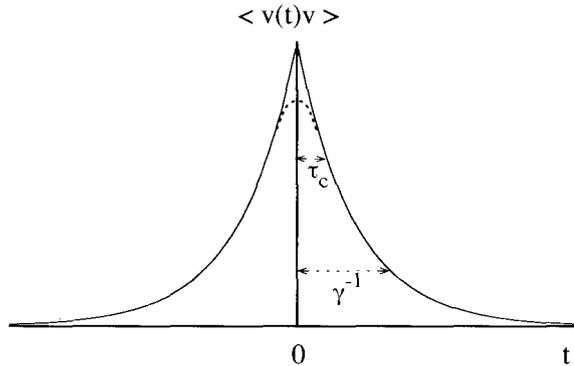


Fig. 2. Fonction d'autocorrélation de la vitesse, à  $\tau_c$  nul, et à  $\tau_c$  fini.

### 3.3. Théorème de régression

Lorsque  $\tau_c$  est négligé, l'évolution pour  $t \geq t'$  de la fonction d'autocorrélation  $\langle v(t)v(t') \rangle$  est donc décrite par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d}{dt} \langle v(t)v(t') \rangle = -\gamma \langle v(t)v(t') \rangle, \quad t \geq t'. \quad (3.8)$$

<sup>15</sup> Cette propriété sera établie plus loin (voir la formule (4.13)).

L'équation (3.8) est de la même forme que l'équation différentielle  $d\langle v(t) \rangle / dt = -\gamma \langle v(t) \rangle$  ( $t \geq 0$ ) décrivant la relaxation de  $\langle v(t) \rangle$  à partir d'une valeur initiale bien définie. Cette propriété, selon laquelle les fluctuations de la vitesse « régressent » (c'est-à-dire disparaissent) en suivant la même loi que la vitesse moyenne, est appelée *théorème de régression*.

### 3.4. Premier théorème de fluctuation-dissipation

D'après la formule (3.7), on a, pour la particule brownienne en équilibre avec le bain :

$$\langle v(t)v \rangle = \frac{\mathcal{D}}{\gamma} e^{-\gamma|t|}. \quad (3.9)$$

Le bain étant lui-même à l'équilibre thermodynamique à la température  $T$ , on peut utiliser la relation (2.18) et réécrire la formule (3.9) sous la forme :

$$\langle v(t)v \rangle = \frac{kT}{m} e^{-\gamma|t|}. \quad (3.10)$$

Par *transformation de Fourier-Laplace*<sup>16</sup>, on déduit de la formule (3.10) l'égalité :

$$\int_0^{\infty} \langle v(t)v \rangle e^{i\omega t} dt = \frac{kT}{m} \frac{1}{\gamma - i\omega}. \quad (3.11)$$

En se reportant à la définition (2.5) de l'admittance complexe, on vérifie l'identité :

$$\mathcal{A}(\omega) = \frac{1}{kT} \int_0^{\infty} \langle v(t)v \rangle e^{i\omega t} dt. \quad (3.12)$$

La formule (3.12) est l'expression du premier théorème de fluctuation-dissipation<sup>17</sup>. Elle relie l'admittance complexe décrivant la réponse à une perturbation extérieure harmonique et la fonction d'autocorrélation de la vitesse à l'équilibre.

## 4. Analyse harmonique du modèle de Langevin

L'équation de Langevin 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 stationnaires. La force de

<sup>16</sup> La transformation de Fourier-Laplace, appelée aussi *transformation de Fourier unilatérale*, est définie sur l'intervalle d'intégration  $(0, \infty)$  (à la différence de la transformation de Fourier ordinaire, définie sur l'intervalle  $(-\infty, \infty)$ ). La transformation de Laplace usuelle, également définie sur l'intervalle  $(0, \infty)$ , utilise, au lieu de  $-i\omega$ , un paramètre complexe  $z$ .

<sup>17</sup> La terminologie de premier théorème de fluctuation-dissipation, associée à la formule (3.12) pour la transformée de Fourier-Laplace de la fonction d'autocorrélation de la vitesse à l'équilibre, est due à R. Kubo. On peut également obtenir ce résultat en appliquant les formules de Kubo de la théorie générale de la réponse linéaire au système isolé constitué par la particule brownienne couplée avec le bain (voir le chapitre 14).

Langevin  $F(t)$  est, par hypothèse, un tel processus. Il en est de même de la vitesse  $v(t)$  de la particule brownienne, à la condition que celle-ci ait été mise en contact avec le bain depuis un temps suffisamment long pour se trouver elle-même à l'équilibre.

Nous allons reprendre par cette méthode l'étude des fluctuations de vitesse à l'équilibre, en discutant en détail le cas  $\tau_c$  fini.

#### 4.1. Relation entre les densités spectrales de la force aléatoire et de la vitesse

Les transformées de Fourier  $F(\omega)$  de la force aléatoire et  $v(\omega)$  de la vitesse de la particule brownienne sont définies par les formules<sup>18</sup> :

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} F(t)e^{i\omega t} dt \quad (4.1)$$

et :

$$v(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} v(t)e^{i\omega t} dt. \quad (4.2)$$

Étant donné que  $F(t)$  et  $v(t)$  sont des processus aléatoires stationnaires,  $F(\omega)$  et  $v(\omega)$  sont en fait obtenues en intégrant sur un grand intervalle de largeur finie  $T$  de l'axe des temps pris à partir d'une origine quelconque, le passage à la limite  $T \rightarrow \infty$  étant effectué *in fine*. Dans le cadre du modèle de Langevin,  $F(\omega)$  et  $v(\omega)$  sont reliées par la formule :

$$v(\omega) = \frac{1}{m} \frac{1}{\gamma - i\omega} F(\omega). \quad (4.3)$$

Les densités spectrales  $S_F(\omega)$  et  $S_v(\omega)$  sont définies par les formules :

$$S_F(\omega) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \langle |F(\omega)|^2 \rangle, \quad S_v(\omega) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \langle |v(\omega)|^2 \rangle. \quad (4.4)$$

On a, d'après l'équation (4.3) :

$$S_v(\omega) = \frac{1}{m^2} \frac{1}{\gamma^2 + \omega^2} S_F(\omega). \quad (4.5)$$

La densité spectrale de la vitesse de la particule brownienne est donc le produit de la densité spectrale de la force aléatoire par une lorentzienne de largeur  $\sim \gamma$ .

D'après le théorème de Wiener-Khinchine, la densité spectrale et la fonction d'autocorrélation d'un processus aléatoire stationnaire sont transformées

<sup>18</sup> Pour simplifier, nous gardons la même notation  $F(\cdot)$  pour la force aléatoire  $F(t)$  et sa transformée de Fourier  $F(\omega)$ , ainsi que la même notation  $v(\cdot)$  pour la vitesse  $v(t)$  de la particule brownienne et sa transformée de Fourier  $v(\omega)$ .

de Fourier l'une de l'autre<sup>19</sup>. La fonction d'autocorrélation  $g(\tau)$  de la force aléatoire étant une fonction très « piquée » autour de  $\tau = 0$  (de largeur  $\sim \tau_c$ ), la densité spectrale  $S_F(\omega)$  est une fonction très « large » (de largeur  $\sim \tau_c^{-1}$ ). Le bain étant à l'équilibre thermodynamique,  $S_F(\omega)$  est désignée sous le nom de bruit thermique<sup>20</sup>.

#### 4.2. Cas du bruit blanc

Supposons la densité spectrale  $S_F(\omega)$  indépendante de la fréquence angulaire (bruit blanc) :

$$S_F(\omega) = S_F, \quad S_F = 2\mathcal{D}m^2. \quad (4.6)$$

D'après le théorème de Wiener-Khintchine,  $g(\tau)$  est dans ce cas une fonction delta de poids  $2\mathcal{D}m^2$  (formule (1.6)).

En utilisant une nouvelle fois le théorème de Wiener-Khintchine, on déduit alors de l'expression (4.5) de  $S_v(\omega)$  la fonction d'autocorrélation de la vitesse de la particule en équilibre avec le bain :

$$\langle v(t)v \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{m^2} \frac{1}{\gamma^2 + \omega^2} 2\mathcal{D}m^2 e^{-i\omega t} d\omega. \quad (4.7)$$

L'intégration une fois effectuée, on retrouve la formule (3.9).

#### 4.3. Généralisation à un bruit coloré

Le temps de corrélation  $\tau_c$  étant en réalité fini, la densité spectrale de la force aléatoire n'est pas une constante, mais une fonction de la fréquence angulaire, décroissant aux grandes valeurs de celle-ci, et de largeur  $\sim \tau_c^{-1}$ . Un tel bruit est dit *coloré*.

Prenons par exemple pour  $S_F(\omega)$  une lorentzienne de largeur  $\sim \omega_c$  ( $\omega_c = \tau_c^{-1}$ ) :

$$S_F(\omega) = S_F \frac{\omega_c^2}{\omega_c^2 + \omega^2}, \quad S_F = 2\mathcal{D}m^2. \quad (4.8)$$

La fonction d'autocorrélation de la force de Langevin a alors une forme exponentielle<sup>21</sup> :

$$g(\tau) = \mathcal{D}m^2 \omega_c e^{-\omega_c |\tau|}. \quad (4.9)$$

<sup>19</sup> Ce théorème, établi dans le contexte de la théorie des processus aléatoires stationnaires, fait en principe intervenir une fonction d'autocorrélation définie comme une moyenne temporelle sur un intervalle de temps égal à  $T$ . Dans la limite  $T \rightarrow \infty$ , la moyenne temporelle est équivalente à la moyenne d'ensemble, pourvu que le processus soit ergodique. Une condition suffisante pour l'ergodicité en moyenne est la sommabilité de la fonction d'autocorrélation. Aussi bien  $F(t)$  que  $v(t)$  possèdent cette propriété. Le théorème de Wiener-Khintchine leur est donc applicable.

<sup>20</sup> Nous reviendrons sur l'étude du bruit thermique (dans un conducteur électrique à l'équilibre) dans le complément 10.C.

<sup>21</sup> De telles expressions de  $S_F(\omega)$  et de  $g(\tau)$  peuvent se justifier à partir de certains modèles microscopiques de l'interaction de la particule brownienne avec le bain (voir le complément 10.B).

On a, comme dans le cas du bruit blanc :

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(\tau) d\tau = 2\mathcal{D}m^2. \quad (4.10)$$

La fonction d'autocorrélation  $\langle v(t)v \rangle$  est donnée par :

$$\langle v(t)v \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{m^2} \frac{1}{\gamma^2 + \omega^2} 2\mathcal{D}m^2 \frac{\omega_c^2}{\omega_c^2 + \omega^2} e^{-i\omega t} d\omega. \quad (4.11)$$

On obtient, après intégration :

$$\langle v(t)v \rangle = \frac{\mathcal{D}}{\gamma} \frac{\omega_c^2}{\omega_c^2 - \gamma^2} (e^{-\gamma|t|} - \frac{\gamma}{\omega_c} e^{-\omega_c|t|}). \quad (4.12)$$

La fonction d'autocorrélation de la vitesse à l'équilibre se comporte de manière parabolique pour  $|t| \ll \tau_c$ . La singularité à l'origine qui existe lorsque l'on néglige  $\tau_c$  n'est plus présente (Fig. 2).

La formule (4.12) permet de montrer que, même dans le cas d'un bruit coloré, le second théorème de fluctuation-dissipation s'écrit encore sous la forme (2.19), à la condition d'avoir  $\tau_c \ll \tau_r$ . On a en effet, d'après la formule (4.12),

$$\langle v^2 \rangle = \frac{\mathcal{D}}{\gamma} \frac{\omega_c}{\omega_c + \gamma}, \quad (4.13)$$

soit, compte tenu de la formule (4.10) :

$$\langle v^2 \rangle = \frac{1}{2\gamma m^2} \frac{\omega_c}{\omega_c + \gamma} \int_{-\infty}^{\infty} g(\tau) d\tau. \quad (4.14)$$

Le bain étant en équilibre thermodynamique à la température  $T$ , on en déduit, dans la limite  $\gamma \ll \omega_c$ , le second théorème de fluctuation-dissipation<sup>22</sup> :

$$\gamma = \frac{1}{2mkT} \int_{-\infty}^{\infty} \langle F(t)F(t+\tau) \rangle d\tau, \quad \gamma \ll \omega_c. \quad (4.15)$$

## 5. Échelles de temps

Ainsi, comme le montre par exemple la formule (4.12), deux échelles de temps entrent en jeu dans la dynamique des fluctuations de la vitesse d'une particule brownienne à l'équilibre, l'une, très courte, égale au temps de corrélation de la force aléatoire ou temps de collision  $\tau_c$ , l'autre, beaucoup plus longue, égale au temps de relaxation  $\tau_r = \gamma^{-1}$  de la vitesse moyenne<sup>23</sup>.

<sup>22</sup> Les arguments présentés ici sont approchés. En effet, il n'est pas complètement cohérent de tenir compte du temps de corrélation fini de la force aléatoire tout en conservant le caractère instantané du terme de frottement tel qu'il apparaît dans l'équation de Langevin (1.2). On doit en fait, dans le cas d'un bruit coloré, écrire une équation de Langevin généralisée avec un terme de frottement retardé (voir le complément 10.A).

<sup>23</sup> Bien que la formule (4.12) ait été établie dans le cas particulier où  $g(\tau)$  a une forme exponentielle, le résultat sur les temps caractéristiques de la dynamique des fluctuations de vitesse à l'équilibre a une portée plus générale.

Pour que les fluctuations de vitesse régressent (c'est-à-dire décroissent sensiblement), un temps au moins de l'ordre de l'échelle de temps la plus longue  $\tau_r$  est nécessaire. La vitesse de la particule brownienne est donc essentiellement une variable lente. La force aléatoire, dont la fonction d'autocorrélation décroît sur un temps beaucoup plus court de l'ordre de  $\tau_c$ , est, quant à elle, une variable rapide. Cette séparation d'échelles de temps, traduite par l'inégalité :

$$\tau_c \ll \tau_r, \quad (5.1)$$

est cruciale dans le modèle de Langevin. On peut montrer à partir de modèles microscopiques que l'inégalité (5.1) est effectivement vérifiée lorsque la particule considérée est beaucoup plus lourde que les molécules du fluide environnant. C'est dans ce cas seulement qu'une particule en mouvement au sein d'un fluide peut être qualifiée de « brownienne », et son évolution convenablement décrite par l'équation de Langevin (1.2).

En outre, dans le terme en  $dv/dt$  figurant dans l'équation (1.2),  $dt$  ne représente pas un intervalle de temps infinitésimal mais un intervalle de temps fini  $\Delta t$  pendant lequel se produit un changement fini  $\Delta v$  de la vitesse de la particule. L'intervalle de temps  $\Delta t$  est nécessairement beaucoup plus long que le temps de collision  $\tau_c$ , puisque l'évolution de la vitesse de la particule brownienne découle des nombreux chocs qu'elle subit de la part des molécules du fluide. Par ailleurs, l'équation (1.2) (moyennée) décrit la relaxation des fluctuations moyennes de vitesse, et ne traduit une évolution significative que lorsque  $\Delta t$  reste petit par rapport au temps de relaxation  $\tau_r$ . Ces considérations montrent que l'équation de Langevin décrit l'évolution de la vitesse d'une particule brownienne sur un intervalle de temps  $\Delta t$  compris entre  $\tau_c$  et  $\tau_r$  :

$$\tau_c \ll \Delta t \ll \tau_r. \quad (5.2)$$

Dans la limite visqueuse où l'on s'intéresse seulement à l'évolution du déplacement de la particule brownienne (description d'Einstein-Smoluchowski), l'intervalle de temps d'évolution mis en jeu vérifie l'inégalité :

$$\Delta t \gg \tau_r. \quad (5.3)$$

## Bibliographie

P.M. CHAIKIN and T.C. LUBENSKY, *Principles of condensed matter physics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.

C.W. GARDINER, *Handbook of stochastic methods*, Springer-Verlag, Berlin, second edition, 1985.

B. DERRIDA et É. BRUNET, *Le mouvement brownien et le théorème de fluctuation-dissipation*, Chapitre 5 du livre *Einstein aujourd'hui*, EDP Sciences/CNRS Éditions, Paris, 2005.

N.G. VAN KAMPEN, *Stochastic processes in physics and chemistry*, North-Holland, Amsterdam, second edition, 1992.

R. KUBO, M. TODA and N. HASHITSUME, *Statistical physics II : nonequilibrium statistical mechanics*, Springer-Verlag, Berlin, second edition, 1991.

L.E. REICHL, *A modern course in statistical physics*, Wiley, New York, second edition, 1998.

F. REIF, *Fundamentals of statistical and thermal physics*, McGraw Hill, New York, 1965.

R. ZWANZIG, *Nonequilibrium statistical mechanics*, Oxford University Press, Oxford, 2001.

## Références

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.

A. EINSTEIN, Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen, *Annalen der Physik* **17**, 549 (1905).

M. SMOLUCHOWSKI, Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen, *Annalen der Physik* **21**, 756 (1906).

P. LANGEVIN, Sur la théorie du mouvement brownien, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences (Paris)*, **146**, 530 (1908).

J. PERRIN, *Les atomes* (1913), texte réédité dans la collection Champs, Flammarion, Paris, 1991.

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.

R. KUBO, The fluctuation-dissipation theorem and Brownian motion, 1965, *Tokyo Summer Lectures in Theoretical Physics* (R. KUBO Editor), Syokabo, Tokyo and Benjamin, New-York, 1966.

R. KUBO, The fluctuation-dissipation theorem, *Rep. Prog. Phys.* **29**, 255 (1966).

# Complément 10.A

## Modèle de Langevin généralisé

### 1. Équation de Langevin généralisée

#### 1.1. Modèle de Langevin non retardé

Le modèle de Langevin repose sur l'équation du mouvement de la particule brownienne, écrite sous la forme :

$$m \frac{dv}{dt} = -m\gamma v + F(t), \quad v = \frac{dx}{dt}, \quad (1.1)$$

où  $\gamma$  désigne le coefficient de frottement et  $F(t)$  la force de Langevin. Dans l'équation (1.1), la force de frottement  $-m\gamma v$  est entièrement déterminée par la valeur instantanée de la vitesse de la particule. Par ailleurs, le temps de corrélation  $\tau_c$  de la force aléatoire  $F(t)$  est considéré comme beaucoup plus court que les autres temps caractéristiques<sup>1</sup>, notamment le temps de relaxation  $\tau_r = \gamma^{-1}$  de la vitesse moyenne. Ce modèle, dit modèle de Langevin *simple* ou *non retardé*<sup>2</sup>, est bien adapté à la description du mouvement d'une particule beaucoup plus lourde que les molécules du fluide environnant. L'inégalité  $\gamma\tau_c \ll 1$  est alors en effet vérifiée.

#### 1.2. Fonction de réponse de la vitesse

D'après l'équation (1.1), la vitesse de la particule en équilibre avec le bain s'écrit :

$$v(t) = \frac{1}{m} \int_{-\infty}^t F(t') e^{-\gamma(t-t')} dt'. \quad (1.2)$$

---

<sup>1</sup> S'il est possible de négliger  $\tau_c$ , et si l'on suppose que  $F(t)$  est un processus gaussien, l'évolution de la vitesse à partir de l'instant  $t$ , telle que la décrit l'équation (1.1), ne dépend que de sa valeur à ce même instant, et non de ses valeurs aux instants antérieurs. La vitesse  $v(t)$  est donc dans ce cas un processus de Markov. Cette propriété reste approximativement vraie si l'on prend en compte le caractère fini de  $\tau_c$ , pourvu que l'inégalité  $\tau_c \ll \tau_r$  soit vérifiée (voir à ce sujet le chapitre 11).

<sup>2</sup> La raison de cette dénomination apparaîtra par la suite.

La fonction de réponse  $\mathcal{A}(t)$  de la vitesse<sup>3</sup>, définie par la relation :

$$v(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{A}(t-t')F(t') dt', \quad (1.3)$$

est donc :

$$\mathcal{A}(t) = \Theta(t) \frac{1}{m} e^{-\gamma t}. \quad (1.4)$$

Dans la formule (1.4),  $\Theta(t)$  désigne la fonction de Heaviside :

$$\Theta(t) = \begin{cases} 0, & t < 0 \\ 1, & t > 0. \end{cases} \quad (1.5)$$

La transformée de Fourier de  $\mathcal{A}(t)$  est l'admittance complexe :

$$\mathcal{A}(\omega) = \frac{1}{m} \frac{1}{\gamma - i\omega}. \quad (1.6)$$

Par certains aspects, cette description du mouvement d'une particule immergée au sein d'un fluide est trop schématique. En particulier, le frottement ne peut s'établir instantanément, puisqu'il faut pour cela un temps au moins égal au temps de collision  $\tau_c$  de la particule avec les molécules du fluide. Des effets de retard sont donc nécessairement présents dans le terme de frottement. Leur prise en compte conduit à une modification de la forme de l'équation du mouvement, de la fonction de réponse et de la fonction d'autocorrélation de la force aléatoire.

### 1.3. Modèle de Langevin généralisé

Pour tenir compte des effets de retard, on remplace l'équation différentielle (1.1) par l'équation intégral-différentielle suivante,

$$\boxed{m \frac{dv}{dt} = -m \int_{-\infty}^t \gamma(t-t')v(t') dt' + F(t), \quad v = \frac{dx}{dt},} \quad (1.7)$$

dans laquelle la force de frottement à l'instant  $t$  est déterminée par les valeurs de la vitesse aux instants  $t' < t$ . L'équation (1.7) est appelée équation de Langevin *généralisée* ou *retardée*.

La force de frottement  $-m \int_{-\infty}^t \gamma(t-t')v(t') dt'$  fait intervenir un noyau mémoire défini par la fonction  $\gamma(t)$  pour  $t > 0$ . Il est commode en fait de considérer que le noyau mémoire  $\gamma(t)$  est défini pour tout  $t$  comme une fonction

<sup>3</sup> Pour simplifier, nous gardons la même notation  $\mathcal{A}(\cdot)$  pour la fonction de réponse  $\mathcal{A}(t)$  de la vitesse et sa transformée de Fourier  $\mathcal{A}(\omega)$ .

décroissante de  $|t|$ , de largeur  $\sim \tau_c$ , et telle que  $\int_{-\infty}^{\infty} \gamma(t) dt = 2\gamma$ . En introduisant la fonction causale (c'est-à-dire nulle pour  $t < 0$ )  $\tilde{\gamma}(t) = \Theta(t)\gamma(t)$ , on peut réécrire l'équation (1.7) sous la forme équivalente suivante :

$$\boxed{m \frac{dv}{dt} = -m \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\gamma}(t-t')v(t') dt' + F(t), \quad v = \frac{dx}{dt}.} \quad (1.8)$$

La force de Langevin  $F(t)$  est modélisée ici, comme dans le modèle de Langevin non retardé, par un processus aléatoire stationnaire de moyenne nulle. Ce processus est, le plus souvent, supposé gaussien. Étant donné que l'on prend maintenant en compte le caractère retardé du frottement, il est nécessaire, pour la cohérence du modèle, de tenir compte également du temps de corrélation fini de la force aléatoire. On suppose donc que la fonction d'autocorrélation  $g(\tau) = \langle F(t)F(t+\tau) \rangle$  décroît sur un temps fini  $\sim \tau_c$ . On ne fait pas, contrairement au cas non retardé, l'hypothèse  $\gamma\tau_c \ll 1$ .

## 2. Admittance complexe

En présence d'une force extérieure appliquée  $F_{\text{ext}}(t)$ , l'équation retardée du mouvement de la particule s'écrit :

$$m \frac{dv}{dt} = -m \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\gamma}(t-t')v(t') dt' + F(t) + F_{\text{ext}}(t), \quad v = \frac{dx}{dt}. \quad (2.1)$$

En moyenne, on a :

$$m \frac{d\langle v \rangle}{dt} = -m \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\gamma}(t-t')\langle v(t') \rangle dt' + F_{\text{ext}}(t), \quad \langle v \rangle = \frac{d\langle x \rangle}{dt}. \quad (2.2)$$

Pour une force appliquée harmonique  $F_{\text{ext}}(t) = \Re e(Fe^{-i\omega t})$ , la solution de l'équation (2.2) est, en régime stationnaire, de la forme :

$$\langle v(t) \rangle = \Re e(\langle v \rangle e^{-i\omega t}), \quad (2.3)$$

avec :

$$\langle v \rangle = \mathcal{A}(\omega)F. \quad (2.4)$$

La quantité :

$$\mathcal{A}(\omega) = \frac{1}{m} \frac{1}{\gamma(\omega) - i\omega} \quad (2.5)$$

est l'admittance complexe du modèle de Langevin généralisé. Dans la formule (2.5), le coefficient de frottement généralisé  $\gamma(\omega)$ , défini par la formule :

$$\gamma(\omega) = \int_0^{\infty} \gamma(t)e^{i\omega t} dt, \quad (2.6)$$

désigne la transformée de Fourier-Laplace du noyau mémoire (ou la transformée de Fourier du noyau mémoire retardé  $\tilde{\gamma}(t)$ ). On a  $\gamma(\omega = 0) = \gamma$ .

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 (2.2) a pour transformée de Fourier :

$$\langle v(\omega) \rangle = \mathcal{A}(\omega) F_{\text{ext}}(\omega). \quad (2.7)$$

### 3. Analyse harmonique du modèle de Langevin généralisé

L'équation de Langevin généralisée (1.8) est une équation intégral-différentielle stochastique linéaire à laquelle il est possible d'appliquer l'analyse harmonique. En effet, l'instant initial dans le terme de frottement retardé ayant été pris égal à  $-\infty$ , la particule se trouve, à tout instant  $t$  fini, en équilibre avec le bain. Sa vitesse est donc un processus aléatoire stationnaire. La force aléatoire  $F(t)$ , ainsi que la vitesse  $v(t)$ , sont développables en série de Fourier. Les densités spectrales  $S_v(\omega)$  et  $S_F(\omega)$  sont reliées par la formule :

$$S_v(\omega) = \frac{1}{m^2} \frac{1}{|\gamma(\omega) - i\omega|^2} S_F(\omega). \quad (3.1)$$

#### 3.1. Premier théorème de fluctuation-dissipation. Densités spectrales

D'après le premier théorème de fluctuation-dissipation<sup>4</sup>, l'admittance complexe est la transformée de Fourier-Laplace de la fonction d'autocorrélation de la vitesse à l'équilibre :

$$\mathcal{A}(\omega) = \frac{1}{kT} \int_0^\infty \langle v(t)v \rangle e^{i\omega t} dt. \quad (3.2)$$

La transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation de la vitesse est donc :

$$\int_{-\infty}^\infty \langle v(t)v \rangle e^{i\omega t} dt = 2kT \Re \mathcal{A}(\omega), \quad (3.3)$$

soit, compte tenu de la formule (2.5) :

$$\int_{-\infty}^\infty \langle v(t)v \rangle e^{i\omega t} dt = \frac{2kT}{m} \frac{\Re \gamma(\omega)}{|\gamma(\omega) - i\omega|^2}. \quad (3.4)$$

<sup>4</sup> On démontre ce résultat en appliquant les formules de Kubo de la théorie de la réponse linéaire au système isolé constitué par la particule couplée avec le bain (voir le chapitre 14).

En faisant appel au théorème de Wiener-Khintchine, on déduit de l'équation (3.4) la densité spectrale de la vitesse,

$$S_v(\omega) = \frac{2kT}{m} \frac{\Re \gamma(\omega)}{|\gamma(\omega) - i\omega|^2}, \quad (3.5)$$

puis, en utilisant la formule (3.1), la densité spectrale de la force aléatoire :

$$S_F(\omega) = 2mkT \Re \gamma(\omega). \quad (3.6)$$

### 3.2. Second théorème de fluctuation-dissipation

En faisant de nouveau appel au théorème de Wiener-Khintchine, on peut écrire, à partir de la formule (3.6), la partie réelle du coefficient de frottement généralisé sous la forme d'une intégrale de Fourier :

$$\Re \gamma(\omega) = \frac{1}{2mkT} \int_{-\infty}^{\infty} \langle F(t)F(t+\tau) \rangle e^{i\omega\tau} d\tau. \quad (3.7)$$

Par transformation de Fourier inverse, on en déduit une relation de proportionnalité entre le noyau mémoire et la fonction d'autocorrélation de la force aléatoire :

$$\gamma(\tau) = \frac{1}{mkT} g(\tau). \quad (3.8)$$

La décroissance du noyau mémoire est donc caractérisée par le temps de corrélation<sup>5</sup>  $\tau_c$ .

Le coefficient de frottement généralisé est la transformée de Fourier-Laplace de la fonction d'autocorrélation de la force aléatoire :

$$\gamma(\omega) = \frac{1}{mkT} \int_0^{\infty} \langle F(t)F(t+\tau) \rangle e^{i\omega\tau} d\tau. \quad (3.9)$$

La formule (3.9) constitue l'expression du second théorème de fluctuation-dissipation pour le modèle de Langevin généralisé.

## 4. Un modèle analytique

Si l'on dispose de formules analytiques explicites pour le noyau mémoire et la fonction d'autocorrélation de la force aléatoire, on peut en déduire des expressions analytiques de l'admittance complexe, et, éventuellement, de la fonction de réponse de la vitesse dans le modèle de Langevin généralisé.

<sup>5</sup> A *contrario*, la formule (3.8) montre qu'il n'est pas cohérent de tenir compte du temps de corrélation fini de la force aléatoire tout en conservant le caractère instantané du terme de frottement tel qu'il intervient dans l'équation de Langevin non retardée (1.1).

#### 4.1. Admittance complexe

Si la fonction d'autocorrélation de la force de Langevin a une forme exponentielle,

$$g(\tau) = \mathcal{D}m^2\omega_c e^{-\omega_c|\tau|}, \quad (4.1)$$

avec  $\mathcal{D}m^2 = \gamma mkT$ , le paramètre  $\omega_c$  désignant une fréquence angulaire caractéristique du bain, le noyau mémoire a également, d'après la formule (3.8), une forme exponentielle. En revenant à la variable  $t$ , on peut écrire<sup>6</sup> :

$$\gamma(t) = \gamma\omega_c e^{-\omega_c|t|}. \quad (4.2)$$

Dans la limite  $\omega_c \rightarrow \infty$ , on retrouve les expressions correspondant à l'équation de Langevin non retardée :  $g(\tau) = 2\mathcal{D}m^2\delta(\tau)$ ,  $\gamma(t) = 2\gamma\delta(t)$ .

On a, d'après la formule<sup>7</sup> (4.2) :

$$\gamma(\omega) = \gamma \frac{\omega_c}{\omega_c - i\omega}. \quad (4.3)$$

On en déduit l'expression de l'admittance complexe :

$$\mathcal{A}(\omega) = \frac{1}{m} \frac{1}{\gamma \frac{\omega_c}{\omega_c - i\omega} - i\omega}. \quad (4.4)$$

Les pôles de  $\mathcal{A}(\omega)$  donnent accès aux temps caractéristiques de la relaxation de la vitesse moyenne à partir d'une valeur initiale bien définie. Pour  $\omega_c/\gamma > 4$ , ces pôles sont de la forme  $i\omega_{\pm}$ , avec :

$$\omega_{\pm} = \frac{\omega_c}{2} \left[ 1 \pm \left( 1 - 4\gamma\omega_c^{-1} \right)^{1/2} \right]. \quad (4.5)$$

#### 4.2. Fonction de réponse de la vitesse

Avec le modèle choisi pour  $\mathcal{A}(\omega)$  (formule (4.4)), on a :

$$\mathcal{A}(t) = \Theta(t) \frac{1}{m} \left( 1 - 4\gamma\omega_c^{-1} \right)^{-1/2} \left( \frac{\omega_+}{\omega_c} e^{-\omega_- t} - \frac{\omega_-}{\omega_c} e^{-\omega_+ t} \right). \quad (4.6)$$

L'expression (4.6) de  $\mathcal{A}(t)$  est à comparer avec l'expression correspondante dans le modèle de Langevin non retardé (formule (1.4)). Étant donné que l'on ne fait pas l'hypothèse  $\gamma\tau_c \ll 1$ , il n'y a pas, dans le modèle de Langevin généralisé, de séparation nette d'échelles de temps entre la force aléatoire et la vitesse de la particule.

<sup>6</sup> Des expressions de ce type sont obtenues dans le cadre de certains modèles microscopiques d'interaction de la particule avec le bain (voir le complément 10.B).

<sup>7</sup> Le coefficient de frottement généralisé  $\gamma(\omega)$  est la transformée de Fourier de la fonction causale  $\tilde{\gamma}(t) = \Theta(t)\gamma(t)$ .

## Bibliographie

R. KUBO, M. TODA and N. HASHITSUME, *Statistical physics II : nonequilibrium statistical mechanics*, Springer-Verlag, Berlin, second edition, 1991.

R. ZWANZIG, *Nonequilibrium statistical mechanics*, Oxford University Press, Oxford, 2001.

## Références

R. KUBO, The fluctuation-dissipation theorem and Brownian motion, 1965, *Tokyo Summer Lectures in Theoretical Physics* (R. KUBO Editor), Syokabo, Tokyo and Benjamin, New-York, 1966.

R. KUBO, The fluctuation-dissipation theorem, *Rep. Prog. Phys.* **29**, 255 (1966).

# Complément 10.B

## Mouvement brownien dans un bain d'oscillateurs

### 1. Modèle de Caldeira et Leggett

Afin de disposer d'une base microscopique pour l'équation de Langevin généralisée, on peut s'intéresser à la dynamique d'une particule libre interagissant avec un environnement constitué d'un nombre infini d'oscillateurs harmoniques indépendants en équilibre thermique. Dans le cas d'un couplage linéaire avec l'environnement, l'équation du mouvement d'une telle particule peut être établie de manière exacte. Elle prend, après une modélisation appropriée, la forme d'une équation de Langevin généralisée, dans laquelle le noyau mémoire et la fonction d'autocorrélation de la force aléatoire ont des expressions microscopiques déterminées.

Ce modèle de dissipation est connu sous le nom de *modèle de Caldeira et Leggett*<sup>1</sup>. Il est largement utilisé pour décrire la dynamique dissipative de systèmes classiques ou quantiques.

#### 1.1. Hamiltonien de Caldeira et Leggett

On considère une particule de masse  $m$ , décrite par sa coordonnée  $x$  et l'impulsion conjuguée  $p$ , évoluant dans un potentiel  $\phi(x)$ . La particule est couplée à un bain de  $N$  oscillateurs harmoniques indépendants de masses  $m_n$ , décrits par les coordonnées  $x_n$  et les impulsions conjuguées  $p_n$  ( $n = 1, \dots, N$ ). Le couplage entre la particule et chacun des oscillateurs du bain est supposé bilinéaire. Le hamiltonien du système global constitué par la particule et l'ensemble des oscillateurs auxquels elle est couplée s'écrit :

$$H_{\text{C-L}} = \frac{p^2}{2m} + \phi(x) + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N \left[ \frac{p_n^2}{m_n} + m_n \omega_n^2 \left( x_n - \frac{c_n}{m_n \omega_n^2} x \right)^2 \right]. \quad (1.1)$$

Les constantes  $c_n$  mesurent la force du couplage.

---

<sup>1</sup> Bien qu'il ait été proposé antérieurement par d'autres auteurs, c'est à la suite des travaux de A.O. Caldeira et A.J. Leggett sur la décohérence que ce modèle a acquis une grande notoriété.

Dans le cas d'une particule libre ( $\phi(x) = 0$ ), le modèle décrit par le hamiltonien de Caldeira et Leggett est exactement soluble<sup>2</sup>.

### 1.2. Particule libre dissipative

À partir du hamiltonien (1.1) avec  $\phi(x) = 0$ , on peut écrire les équations de Hamilton pour tous les degrés de liberté du système global, soit, pour la particule,

$$\frac{dx}{dt} = \frac{p}{m}, \quad \frac{dp}{dt} = \sum_n c_n \left( x_n - \frac{c_n}{m_n \omega_n^2} x \right), \quad (1.2)$$

et, pour les oscillateurs du bain :

$$\frac{dx_n}{dt} = \frac{p_n}{m_n}, \quad \frac{dp_n}{dt} = -m_n \omega_n^2 x_n + c_n x. \quad (1.3)$$

Les équations (1.3) peuvent être résolues formellement en considérant la position  $x(t)$  de la particule comme connue. On obtient ainsi :

$$x_n(t) = x_n(t_0) \cos \omega_n(t-t_0) + \frac{p_n(t_0)}{m_n \omega_n} \sin \omega_n(t-t_0) + c_n \int_{t_0}^t \frac{\sin \omega_n(t-t')}{m_n \omega_n} x(t') dt', \quad (1.4)$$

où  $t_0$  désigne l'instant initial auquel est établi le couplage. En intégrant par parties l'intégrale au second membre de l'équation (1.4), on peut écrire l'égalité :

$$x_n(t) - \frac{c_n}{m_n \omega_n^2} x(t) = \left[ x_n(t_0) - \frac{c_n}{m_n \omega_n^2} x(t_0) \right] \cos \omega_n(t-t_0) + \frac{p_n(t_0)}{m_n \omega_n} \sin \omega_n(t-t_0) - c_n \int_{t_0}^t \frac{\cos \omega_n(t-t')}{m_n \omega_n^2} \frac{p(t')}{m} dt'. \quad (1.5)$$

L'équation du mouvement de la particule couplée avec le bain, qui, d'après les équations (1.2), est de la forme :

$$m\ddot{x}(t) = \sum_n c_n \left[ x_n(t) - \frac{c_n^2}{m_n \omega_n^2} x(t) \right], \quad (1.6)$$

peut se reformuler, en utilisant l'égalité (1.5), sous la forme d'une équation intégral-différentielle fermée pour  $x(t)$  :

$$m\ddot{x}(t) + m \int_{t_0}^t \gamma(t-t') \dot{x}(t') dt' = -m x(t_0) \gamma(t-t_0) + F(t). \quad (1.7)$$

<sup>2</sup> Il en est de même pour une particule évoluant dans un potentiel harmonique (la dynamique dissipative d'un oscillateur harmonique est étudiée dans le complément 14.A).

Les fonctions  $\gamma(t)$  et  $F(t)$  intervenant dans l'équation (1.7) sont définies en termes des paramètres microscopiques du modèle par les formules :

$$\gamma(t) = \frac{1}{m} \sum_n \frac{c_n^2}{m_n \omega_n^2} \cos \omega_n t \quad (1.8)$$

et :

$$F(t) = \sum_n c_n \left[ x_n(t_0) \cos \omega_n(t - t_0) + \frac{p_n(t_0)}{m_n \omega_n} \sin \omega_n(t - t_0) \right]. \quad (1.9)$$

Dans l'équation (1.7),  $\gamma(t)$  agit comme un noyau mémoire et  $F(t)$  comme une force aléatoire. En utilisant, au lieu de  $\gamma(t)$ , le noyau mémoire retardé  $\tilde{\gamma}(t) = \Theta(t)\gamma(t)$ , on peut réécrire l'équation (1.7) sous la forme équivalente suivante :

$$m\ddot{x}(t) + m \int_{t_0}^{\infty} \tilde{\gamma}(t-t') \dot{x}(t') dt' = -m x(t_0) \tilde{\gamma}(t-t_0) + F(t). \quad (1.10)$$

Les équations (1.7) et (1.10) ont été déduites sans approximation des équations de Hamilton (1.2) et (1.3). Le noyau mémoire et la force aléatoire s'expriment en termes des paramètres du hamiltonien microscopique de Caldeira et Leggett. En particulier,  $F(t)$  est une combinaison linéaire des variables  $x_n(t_0)$  et  $p_n(t_0)$  associées à l'état initial du bain d'oscillateurs (formule (1.9)). Si l'on suppose qu'à l'instant  $t_0$  le bain est en équilibre thermique à la température  $T$ , sa fonction de distribution<sup>3</sup> est :

$$\rho_B = Z^{-1} \exp \left[ -\beta \sum_n \left( \frac{p_n^2}{2m_n} + \frac{m_n \omega_n^2}{2} x_n^2 \right) \right], \quad \beta = (kT)^{-1}. \quad (1.11)$$

Le caractère gaussien de la distribution (1.11) conduit à considérer  $F(t)$  comme un processus aléatoire gaussien stationnaire, caractérisé par sa moyenne et sa fonction d'autocorrélation<sup>4</sup> :

$$\begin{cases} \langle F(t) \rangle = 0 \\ \langle F(t)F(t+\tau) \rangle = mkT\gamma(\tau). \end{cases} \quad (1.12)$$

<sup>3</sup> Il s'agit ici de la fonction de distribution classique du bain dans l'espace des phases. La généralisation quantique sera évoquée au paragraphe 3.

<sup>4</sup> Les moyennes intervenant ici sont calculées par rapport à la fonction de distribution (1.11).

**1.3. Densité spectrale du couplage**

Les équations du mouvement (1.7) ou (1.10) ne permettent pas en elles-mêmes de décrire une dynamique irréversible. Cela n'est possible que si le nombre  $N$  des oscillateurs du bain tend vers l'infini, leurs fréquences angulaires formant alors un continuum.

Un ingrédient central dans le modèle est la transformée de Fourier du noyau mémoire retardé  $\tilde{\gamma}(t)$ . On la calcule en attribuant à  $\omega$  une petite partie imaginaire  $\epsilon > 0$  et en faisant tendre *in fine*  $\epsilon$  vers zéro. On définit donc tout d'abord :

$$\gamma(\omega + i\epsilon) = \int_0^\infty \tilde{\gamma}(t)e^{i\omega t}e^{-\epsilon t} dt, \quad \epsilon > 0, \tag{1.13}$$

puis la transformée de Fourier<sup>5</sup>  $\gamma(\omega)$  :

$$\gamma(\omega) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \gamma(\omega + i\epsilon). \tag{1.14}$$

Ainsi, à partir de l'expression de  $\tilde{\gamma}(t)$ ,

$$\tilde{\gamma}(t) = \Theta(t) \frac{1}{m} \sum_n \frac{c_n^2}{m_n \omega_n^2} \cos \omega_n t, \tag{1.15}$$

on obtient celle de  $\gamma(\omega)$  :

$$\gamma(\omega) = \frac{i}{2m} \sum_n \frac{c_n^2}{m_n \omega_n^2} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \left( \frac{1}{\omega - \omega_n + i\epsilon} + \frac{1}{\omega + \omega_n + i\epsilon} \right). \tag{1.16}$$

On en déduit<sup>6</sup> en particulier l'expression de  $\Re e \gamma(\omega)$  :

$$\Re e \gamma(\omega) = \frac{\pi}{2m} \sum_n \frac{c_n^2}{m_n \omega_n^2} [\delta(\omega - \omega_n) + \delta(\omega + \omega_n)]. \tag{1.17}$$

À ce stade, on introduit généralement la *densité spectrale du couplage avec l'environnement*, définie pour  $\omega > 0$  par la formule :

$$J(\omega) = \frac{\pi}{2} \sum_n \frac{c_n^2}{m_n \omega_n} \delta(\omega - \omega_n), \quad \omega > 0. \tag{1.18}$$

<sup>5</sup> On définit ainsi la transformée de Fourier au sens des distributions de  $\tilde{\gamma}(t)$ . Cette procédure est d'usage courant dans le calcul des susceptibilités généralisées en tant que transformées de Fourier des fonctions de réponse (voir le chapitre 12).

<sup>6</sup> On utilise la relation

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{x + i\epsilon} = \text{vp} \frac{1}{x} - i\pi\delta(x),$$

où le symbole vp désigne la valeur principale de Cauchy.

Pour  $\omega > 0$ , on a la relation :

$$\Re \gamma(\omega) = \frac{J(\omega)}{m\omega}. \quad (1.19)$$

Dans la limite du continuum, les quantités  $\Re \gamma(\omega)$  et  $J(\omega)$  peuvent être considérées comme des fonctions continues de  $\omega$ .

#### 1.4. Dissipation ohmique

La dynamique de la particule couplée avec le bain est déterminée par la densité spectrale. En particulier la dynamique aux grands temps est contrôlée par le comportement de  $J(\omega)$  aux faibles fréquences angulaires. Dans de nombreux cas, ce comportement est décrit par une loi de puissance du type  $J(\omega) \propto \omega^\delta$ . L'exposant  $\delta > 0$  est le plus souvent un entier, dont la valeur dépend de la dimensionnalité de l'espace correspondant à l'environnement considéré<sup>7</sup>.

La valeur  $\delta = 1$  est particulièrement importante. En effet, dans ce cas, l'équation de mouvement de la particule couplée au bain contient un terme de frottement proportionnel à la vitesse (dans une certaine limite<sup>8</sup>). Le modèle de dissipation correspondant est appelé *modèle ohmique*<sup>9</sup>. Il est défini par les relations :

$$J(\omega) = m\gamma\omega \quad (\omega > 0), \quad \Re \gamma(\omega) = \gamma. \quad (1.20)$$

Les expressions (1.20) de  $J(\omega)$  et de  $\Re \gamma(\omega)$  ne sont valables qu'aux faibles fréquences angulaires. En effet, en réalité la densité spectrale ne croît pas indéfiniment, mais décroît vers zéro lorsque  $\omega \rightarrow \infty$ . Pour traduire cela, on écrit, au lieu des relations (1.20), les formules :

$$J(\omega) = m\gamma\omega f_c\left(\frac{\omega}{\omega_c}\right) \quad (\omega > 0), \quad \Re \gamma(\omega) = \gamma f_c\left(\frac{\omega}{\omega_c}\right), \quad (1.21)$$

dans lesquelles  $f_c(\omega/\omega_c)$  est une fonction de coupure tendant vers zéro lorsque<sup>10</sup>  $\omega \rightarrow \infty$ . On choisit souvent une fonction de coupure lorentzienne :

$$f_c\left(\frac{\omega}{\omega_c}\right) = \frac{\omega_c^2}{\omega_c^2 + \omega^2}. \quad (1.22)$$

<sup>7</sup> L'exposant  $\delta$  peut éventuellement prendre des valeurs non entières, par exemple dans le cas d'une interaction avec un environnement désordonné ou fractal.

<sup>8</sup> Il s'agit de la limite de mémoire infiniment courte (voir le paragraphe 1.6)

<sup>9</sup> La raison de cette dénomination apparaîtra au paragraphe 1.6.

<sup>10</sup> La fréquence angulaire  $\omega_c$  caractérise la largeur de la bande de fréquence angulaire des oscillateurs du bain effectivement couplés à la particule.

On a alors :

$$J(\omega) = m\gamma\omega \frac{\omega_c^2}{\omega_c^2 + \omega^2} \quad (\omega > 0), \quad \Re \gamma(\omega) = \gamma \frac{\omega_c^2}{\omega_c^2 + \omega^2}. \quad (1.23)$$

Dans ce cas, le noyau mémoire est modélisé par une fonction exponentielle de constante de temps  $\omega_c^{-1}$  :

$$\gamma(t) = \gamma\omega_c e^{-\omega_c|t|}. \quad (1.24)$$

La modélisation correspondante doit être effectuée sur la fonction d'auto-corrélation de la force de Langevin. On a :

$$\langle F(t)F(t+\tau) \rangle = mkT\gamma\omega_c e^{-\omega_c|\tau|}. \quad (1.25)$$

### 1.5. Équation de Langevin généralisée

Revenons à l'équation du mouvement (1.10). Son second membre contient, outre la force de Langevin  $F(t)$ , un terme  $-mx(t_0)\tilde{\gamma}(t-t_0)$  dépendant de la position initiale de la particule. Dans le modèle ohmique, la fonction  $\tilde{\gamma}(t)$  décroît sur un temps caractéristique de l'ordre de  $\omega_c^{-1}$ . La quantité  $\tilde{\gamma}(t-t_0)$  est donc négligeable si  $\omega_c(t-t_0) \gg 1$ . Mathématiquement, cette condition peut être réalisée en reportant l'instant initial  $t_0$  à  $-\infty$ . Alors la position initiale de la particule ne joue plus aucun rôle dans son équation du mouvement, qui prend la forme de l'équation de Langevin généralisée :

$$m \frac{dv}{dt} + m \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{\gamma}(t-t')v(t') dt' = F(t), \quad v = \frac{dx}{dt}. \quad (1.26)$$

### 1.6. Limite de mémoire infiniment courte

Le noyau mémoire du modèle ohmique admet une limite de mémoire infiniment courte  $\gamma(t) = 2\gamma\delta(t)$ , que l'on obtient par exemple en prenant la limite  $\omega_c \rightarrow \infty$  dans l'équation (1.24). La limite correspondante doit être prise dans la fonction d'autocorrélation de la force de Langevin (formule (1.25)), qui s'écrit alors  $\langle F(t)F(t+\tau) \rangle = 2mkT\gamma\delta(\tau)$ .

Dans cette limite, l'équation (1.26) prend une forme non retardée :

$$m \frac{dv}{dt} + m\gamma v(t) = F(t), \quad v = \frac{dx}{dt}. \quad (1.27)$$

La similitude formelle entre l'équation de Langevin non retardée (1.27) et la loi d'Ohm dans un circuit électrique<sup>11</sup> justifie la dénomination de modèle ohmique donnée au modèle de dissipation défini par la densité spectrale (1.20).

<sup>11</sup> L'analogie avec un problème électrique sera étudiée plus en détail dans le complément 10.C consacré au théorème de Nyquist.

## 2. Dynamique de la particule libre ohmique

### 2.1. Fonction d'autocorrélation de la vitesse

La force de Langevin  $F(t)$  pouvant être considérée comme un processus aléatoire stationnaire, il en est de même de la solution  $v(t)$  de l'équation (1.26). On peut donc utiliser l'analyse de Fourier et le théorème de Wiener-Khintchine pour déterminer la fonction d'autocorrélation de la vitesse à l'équilibre :

$$\langle v(t)v \rangle = \frac{2kT}{m} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Re \gamma(\omega)}{|\gamma(\omega) - i\omega|^2} e^{-i\omega t} d\omega. \quad (2.1)$$

Dans le modèle ohmique avec une fonction de coupure lorentzienne, on a :

$$\gamma(\omega) = \gamma \frac{\omega_c}{\omega_c - i\omega}, \quad (2.2)$$

de sorte que l'équation (2.1) prend la forme :

$$\langle v(t)v \rangle = \frac{kT\gamma}{m\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\omega_c^2}{(\gamma\omega_c - \omega^2)^2 + \omega^2\omega_c^2} e^{-i\omega t} d\omega. \quad (2.3)$$

Considérons le cas  $\omega_c/\gamma > 4$ , qui correspond à un faible couplage entre la particule et le bain. On peut alors écrire :

$$\langle v(t)v \rangle = \frac{kT\gamma}{m\pi} \left(1 - 4\gamma\omega_c^{-1}\right)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \left( \frac{1}{\omega^2 + \omega_-^2} - \frac{1}{\omega^2 + \omega_+^2} \right) e^{-i\omega t} d\omega, \quad (2.4)$$

avec :

$$\omega_{\pm} = \frac{\omega_c}{2} \left[ 1 \pm \left(1 - 4\gamma\omega_c^{-1}\right)^{1/2} \right]. \quad (2.5)$$

On obtient, l'intégration une fois effectuée :

$$\langle v(t)v \rangle = \frac{kT}{m} \left(1 - 4\gamma\omega_c^{-1}\right)^{-1/2} \left( \frac{\omega_+}{\omega_c} e^{-\omega_-|t|} - \frac{\omega_-}{\omega_c} e^{-\omega_+|t|} \right). \quad (2.6)$$

Dans la limite de mémoire infiniment courte  $\omega_c \rightarrow \infty$ , on retrouve le résultat du modèle de Langevin non retardé :

$$\langle v(t)v \rangle = \frac{kT}{m} e^{-\gamma|t|}. \quad (2.7)$$

### 2.2. Coefficient de diffusion dépendant du temps

Le coefficient de diffusion dépendant du temps  $D(t)$  est défini par :

$$D(t) = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \langle [x(t) - x]^2 \rangle, \quad t > 0. \quad (2.8)$$

On l'obtient par intégration de la fonction d'autocorrélation de la vitesse :

$$D(t) = \int_0^t \langle v(t')v \rangle dt'. \quad (2.9)$$

La valeur limite aux grands temps de  $D(t)$  est, à toute température non nulle, la valeur d'Einstein  $D = kT/\eta$  du coefficient de diffusion. Il en est ainsi quelle que soit la valeur, finie ou non, de  $\omega_c$ .

Dans le modèle non retardé, on a :

$$D(t) = \frac{kT}{\eta} (1 - e^{-\gamma t}), \quad t > 0. \quad (2.10)$$

Le coefficient de diffusion dépendant du temps croît de façon monotone vers sa limite.

### 3. Équation de Langevin quantique

Le modèle de Caldeira et Leggett peut être étendu au cas quantique. Il convient pour cela de tenir compte du caractère quantique du bruit et de modifier en conséquence la densité spectrale  $S_F(\omega)$  de la force aléatoire. On écrit<sup>12</sup> :

$$S_F(\omega) = \hbar\omega \coth \frac{\beta\hbar\omega}{2} m \Re \gamma(\omega). \quad (3.1)$$

Le noyau mémoire étant indépendant de la température, sa modélisation par une exponentielle peut être maintenue dans le cas quantique (formule (1.24)), ce qui revient à conserver l'expression (1.23) de  $\Re \gamma(\omega)$ . La relation (1.12) entre le noyau mémoire et la fonction d'autocorrélation de la force aléatoire doit en revanche être modifiée. L'équation (1.26), encore formellement valable, prend alors la signification d'une *équation de Langevin quantique*. Elle permet de décrire à toute température, y compris à  $T = 0$ , la dynamique de la particule libre ohmique.

La caractéristique principale de la dynamique est la suivante<sup>13</sup> : au-dessous d'une certaine température de *cross-over* liée au bain, la description de la dynamique en termes de mouvement brownien, c'est-à-dire avec des échelles de temps bien séparées pour la force aléatoire et la vitesse de la particule, devient inadéquate. Aux grands temps, la fonction d'autocorrélation de la force aléatoire présente en effet, ainsi que celle de la vitesse, une longue queue négative  $\propto -t^{-2}$ .

<sup>12</sup> L'équation (3.1) constitue la formulation quantique du second théorème de fluctuation-dissipation (voir le chapitre 14). C'est la généralisation quantique de l'expression classique  $S_F(\omega) = 2mkT \Re \gamma(\omega)$  (qui s'obtient par transformation de Fourier de la formule (1.12) pour  $\langle F(t)F(t+\tau) \rangle$ ).

<sup>13</sup> Les calculs détaillés étant assez complexes, nous ne donnons ici que les grandes lignes des résultats.

### 3.1. Fonction d'autocorrélation de la vitesse

L'étude détaillée de la fonction d'autocorrélation de la vitesse montre qu'il existe une température  $T_c = \hbar\omega_-/\pi k$  (ou  $T_c = \hbar\gamma/\pi k$  dans la limite de mémoire infiniment courte), au-dessus et au-dessous de laquelle  $\langle v(t)v \rangle$  présente des comportements qualitativement différents. Pour  $T > T_c$ , cette quantité est positive à tout temps. En dépit de l'existence de corrections quantiques, ce régime peut être qualifié de classique. Pour  $T < T_c$ ,  $\langle v(t)v \rangle$  est tout d'abord positive, puis s'annule et devient négative aux grands temps. Ce régime est qualifié de quantique.

### 3.2. Coefficient de diffusion dépendant du temps

Pour  $T > T_c$ ,  $D(t)$  croît de façon monotone vers sa limite  $kT/\eta$ . En revanche, pour  $T < T_c$ ,  $D(t)$  commence par croître, passe par un maximum et finalement décroît lentement vers  $kT/\eta$ . Ainsi, dans le régime quantique, le coefficient de diffusion dépendant du temps peut excéder sa valeur stationnaire. Le régime diffusif n'est atteint que très lentement, c'est-à-dire après un temps  $t \gg t_{th}$  ( $t_{th} = \hbar/2\pi kT$  est un temps lié à la température, d'autant plus long que celle-ci est plus basse).

À  $T = 0$ ,  $D(t)$  passe par un maximum à un temps  $t_m \sim \gamma^{-1}$ . Pour  $\gamma t \gg 1$ , on a :

$$D_{T=0}(t) \sim \frac{\hbar}{\pi m} \frac{1}{\gamma t}, \quad \gamma t \gg 1. \quad (3.2)$$

La diffusion est alors logarithmique :

$$\langle [x(t) - x]^2 \rangle \sim \frac{\hbar}{\pi m} \log \gamma t, \quad \gamma t \gg 1. \quad (3.3)$$

Les courbes représentant  $D(t)$  (et le coefficient de diffusion classique correspondant) en fonction de  $\gamma t$  sont tracées Fig. 1 pour différentes températures.

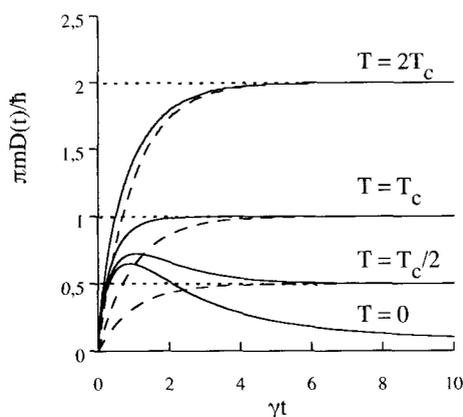


Fig. 1. Le coefficient  $D(t)$  (en tirets, le coefficient de diffusion classique).

## Bibliographie

U. WEISS, *Quantum dissipative systems*, World Scientific, Singapore, second edition, 1999.

R. ZWANZIG, *Nonequilibrium statistical mechanics*, Oxford University Press, Oxford, 2001.

## Références

I.R. SENITZKY, Dissipation in quantum mechanics. The harmonic oscillator, *Phys. Rev.* **119**, 670 (1960).

G.W. FORD, M. KAC and P. MAZUR, Statistical mechanics of assemblies of coupled oscillators, *J. Math. Phys.* **6**, 504 (1965).

P. ULLERSMA, An exactly solvable model for Brownian motion, *Physica* **32**, 27, 56, 74, 90 (1966).

A.O. CALDEIRA and A.J. LEGGETT, Quantum tunnelling in a dissipative system, *Ann. Phys.* **149**, 374 (1983).

V. HAKIM and V. AMBEGAOKAR, Quantum theory of a free particle interacting with a linearly dissipative environment, *Phys. Rev. A* **32**, 423 (1985).

C. ASLANGUL, N. POTTIER and D. SAINT-JAMES, Time behavior of the correlation functions in a simple dissipative quantum model, *J. Stat. Phys.* **40**, 167 (1985).

A.J. LEGGETT, S. CHAKRAVARTY, A.T. DORSEY, M.P.A. FISHER, A. GARG and W. ZWERGER, Dynamics of the dissipative two-state system, *Rev. Mod. Phys.* **59**, 1 (1987).

G.W. FORD and M. KAC, On the quantum Langevin equation, *J. Stat. Phys.* **46**, 803 (1987).

# Complément 10.C

## Théorème de Nyquist

### 1. Bruit thermique dans un circuit électrique

Les porteurs de charge dans un conducteur en équilibre thermodynamique se trouvent dans un état d'agitation thermique permanente. Ce bruit thermique se manifeste notamment par des fluctuations de la différence de potentiel existant entre les extrémités du conducteur.

Le bruit thermique dans un système électrique linéaire a été étudié expérimentalement par J.B. Johnson en 1928. Ces mesures ont permis d'établir que la variance de la différence de potentiel fluctuante est proportionnelle à la résistance électrique et à la température du conducteur (elle ne dépend, ni de la forme de celui-ci, ni du matériau qui le constitue). D'un point de vue théorique, la relation entre la variance de la différence de potentiel fluctuante, la résistance du conducteur et la température a été établie par H. Nyquist en 1928 (*formule de Nyquist*). La vérification expérimentale de la formule de Nyquist a permis de déterminer la constante de Boltzmann. Le bruit thermique dans un conducteur est également désigné sous le nom de *bruit Johnson* ou de *bruit Nyquist*.

Le théorème de Nyquist peut être étendu à une classe générale de systèmes dissipatifs linéaires autres que des systèmes électriques. Historiquement, il constitue l'un des premiers énoncés du théorème de fluctuation-dissipation<sup>1</sup>.

### 2. Théorème de Nyquist

On considère un circuit électrique composé d'une résistance  $R$  et d'une inductance  $L$  en série. Sous l'effet de l'agitation thermique, les électrons du circuit créent un courant fluctuant  $I(t)$ . On représente les interactions responsables de ce courant par une différence de potentiel fluctuante  $V(t)$ . Lorsque le circuit est linéaire, la loi d'Ohm lui est applicable.

---

<sup>1</sup> De façon générale, le théorème de fluctuation-dissipation est l'expression d'une relation entre l'admittance d'un système dissipatif linéaire et les fluctuations à l'équilibre de forces généralisées appropriées (voir le chapitre 14).

### 2.1. Loi d'Ohm

En l'absence de différence de potentiel externe, la loi d'Ohm s'écrit :

$$L \frac{dI}{dt} + RI = V(t). \quad (2.1)$$

L'équation (2.1) est formellement analogue à l'équation de Langevin du mouvement brownien :

$$m \frac{dv}{dt} + m\gamma v = F(t). \quad (2.2)$$

La correspondance entre les équations (2.1) et (2.2) met en jeu les analogies usuelles entre grandeurs électriques et grandeurs mécaniques :

$$\left\{ \begin{array}{l} L \longleftrightarrow m \\ \frac{R}{L} \longleftrightarrow \gamma \\ I(t) \longleftrightarrow v(t) \\ V(t) \longleftrightarrow F(t). \end{array} \right. \quad (2.3)$$

Par analogie avec les hypothèses faites sur la force de Langevin, on suppose que la différence de potentiel fluctuante  $V(t)$  est un processus aléatoire stationnaire de moyenne nulle, avec des fluctuations caractérisées par un temps de corrélation  $\tau_c$ . On désigne par  $g(s) = \langle V(t)V(t+s) \rangle$  la fonction d'auto-corrélation de  $V(t)$  et l'on pose :

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(s) ds = 2DL^2. \quad (2.4)$$

Si  $\tau_c$  est beaucoup plus court que les autres temps caractéristiques, comme par exemple le temps de relaxation  $\tau = L/R$ , on assimile  $g(s)$  à une fonction delta de poids  $2DL^2$  :

$$g(s) = 2DL^2 \delta(s). \quad (2.5)$$

### 2.2. Évolution du courant à partir d'une valeur initiale bien définie

Si, à l'instant  $t = 0$ , le courant est parfaitement déterminé et vaut  $I_0$ , l'expression du courant à un instant  $t > 0$  est :

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau} + \frac{1}{L} \int_0^t V(t') e^{-(t-t')/\tau} dt', \quad t > 0. \quad (2.6)$$

Le courant moyen est donné par :

$$\langle I(t) \rangle = I_0 e^{-t/\tau}, \quad t > 0. \quad (2.7)$$

La variance du courant évolue avec le temps comme :

$$\sigma_I^2(t) = \mathcal{D}\tau(1 - e^{-2t/\tau}), \quad t > 0. \quad (2.8)$$

Elle sature à la valeur  $\mathcal{D}\tau$  pour les temps  $t \gg \tau$ . On a dans cette limite  $\langle I^2 \rangle = \mathcal{D}\tau$ .

On peut montrer<sup>2</sup> qu'à l'équilibre, la valeur moyenne  $L\langle I^2 \rangle/2$  de l'énergie emmagasinée dans l'inductance est égale à  $kT/2$ . Ce résultat une fois acquis, on peut suivre pas à pas la démarche adoptée dans le cas du mouvement brownien pour démontrer le second théorème de fluctuation-dissipation. À l'équilibre, on a  $\langle I^2 \rangle = kT/L$ , et aussi  $\langle I^2 \rangle = \mathcal{D}\tau$ . On déduit de l'identité de ces deux expressions de  $\langle I^2 \rangle$  la relation :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{L}{kT}\mathcal{D}, \quad (2.9)$$

qui s'écrit également, compte tenu de l'expression de  $\tau$  et de la formule (2.4) :

$$R = \frac{1}{kT} \int_0^\infty \langle V(t)V(t+s) \rangle ds. \quad (2.10)$$

La formule (2.10) relie la résistance  $R$  du circuit à la fonction d'autocorrélation de la différence de potentiel fluctuante. Elle est l'expression pour ce problème du second théorème de fluctuation-dissipation.

### 2.3. Densité spectrale du bruit thermique : théorème de Nyquist

Le problème peut aussi se traiter par l'analyse harmonique. La densité spectrale  $S_V(\omega)$  de la différence de potentiel fluctuante est la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation de  $V(t)$ .

<sup>2</sup> Cette propriété résulte de l'analogie déjà évoquée entre grandeurs électriques et grandeurs mécaniques. On peut aussi la démontrer directement en considérant le courant comme une variable macroscopique du système. La probabilité  $P(I)dI$  pour que le courant ait une valeur comprise entre  $I$  et  $I + dI$  est :

$$P(I)dI \sim \exp\left(-\frac{\Delta F}{kT}\right)dI,$$

où  $\Delta F$  est la variation de l'énergie libre à partir de sa valeur à courant nul. Un mouvement d'ensemble des charges donnant lieu à un courant  $I$ , mais laissant leurs états relatifs de mouvement inchangés, a un effet négligeable sur leur entropie. On a donc  $\Delta F = \Delta E = LI^2/2$ , et l'on en déduit :

$$P(I) \sim \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{LI^2}{kT}\right).$$

L'énergie moyenne emmagasinée dans l'inductance est donc :

$$\frac{1}{2}L\langle I^2 \rangle = \frac{1}{2}kT.$$

Dans le contexte du théorème de Nyquist, on utilise plutôt, au lieu de  $S_V(\omega)$ , la densité spectrale  $J_V(\omega)$ , définie pour les fréquences angulaires positives et reliée à  $S_V(\omega)$  par :

$$J_V(\omega) = \begin{cases} 2S_V(\omega), & \omega \geq 0 \\ 0, & \omega < 0. \end{cases} \quad (2.11)$$

On peut réécrire la formule (2.10) sous la forme équivalente :

$$J_V(\omega = 0) = 4RkT. \quad (2.12)$$

Si l'on suppose que la fonction d'autocorrélation de la différence de potentiel fluctuante est une fonction delta, la densité spectrale associée est indépendante de la fréquence angulaire : le bruit thermique est un bruit blanc. Si cette fonction d'autocorrélation a une largeur  $\sim \tau_c$ , la densité spectrale associée est constante jusqu'à des fréquences angulaires  $\sim \tau_c^{-1}$  :

$$J_V(\omega) = 4RkT, \quad \omega \ll \tau_c^{-1}. \quad (2.13)$$

La formule (2.13) constitue le *théorème de Nyquist*<sup>3</sup>.

#### 2.4. Généralisation à un circuit linéaire quelconque

L'admittance complexe du circuit considéré est :

$$A(\omega) = \frac{1}{R - iL\omega}. \quad (2.14)$$

L'impédance complexe  $Z(\omega) = 1/A(\omega)$  a une partie réelle  $R$  indépendante de  $\omega$ . Pour un circuit linéaire plus général, la partie réelle de  $Z(\omega)$  peut dépendre de la fréquence angulaire. On la note donc  $R(\omega)$ . Le théorème de Nyquist s'écrit alors :

$$J_V(\omega) = 4R(\omega)kT, \quad \omega \ll \tau_c^{-1}. \quad (2.15)$$

Le théorème de Nyquist a une grande importance en physique expérimentale et en électronique. Il fournit une expression quantitative du bruit dû aux fluctuations thermiques dans un circuit linéaire. Il intervient par conséquent dans toute évaluation du rapport signal sur bruit qui limite les performances d'un appareillage. La densité spectrale du bruit thermique est proportionnelle

<sup>3</sup> En pratique le temps de corrélation  $\tau_c$  de la différence de potentiel fluctuante est  $\sim 10^{-14}$  s. La densité spectrale du bruit thermique est donc constante jusqu'à des fréquences angulaires  $\sim 10^{14}$  s<sup>-1</sup>.

à la température. On réduit donc le bruit d'origine thermique en diminuant celle-ci.

### 2.5. Mesure de la constante de Boltzmann

La variance du courant fluctuant est donnée par l'intégrale :

$$\langle I^2(t) \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty |\mathcal{A}(\omega)|^2 J_V(\omega) d\omega, \quad (2.16)$$

soit, compte tenu du théorème de Nyquist (2.13) :

$$\langle I^2(t) \rangle = \frac{2kT}{\pi} \int_0^\infty |\mathcal{A}(\omega)|^2 R(\omega) d\omega. \quad (2.17)$$

Les valeurs de  $R(\omega)$  et de  $|\mathcal{A}(\omega)|^2$  sont déterminées expérimentalement. La mesure de  $\langle I^2(t) \rangle$  permet donc en principe d'obtenir la valeur de la constante de Boltzmann.

En pratique, on s'intéresse plutôt à la variance de  $V(t)$ . On mesure la contribution à celle-ci des fréquences angulaires appartenant à une gamme donnée  $(\omega, \omega + \Delta\omega)$  de fréquences angulaires positives :

$$\langle V^2(t) \rangle_\omega = \frac{1}{2\pi} J_V(\omega) \Delta\omega. \quad (2.18)$$

Il vient, à partir du théorème de Nyquist (2.13) :

$$\langle V^2(t) \rangle_\omega = \frac{2}{\pi} R(\omega) kT \Delta\omega. \quad (2.19)$$

La mesure du rapport  $\langle V^2(t) \rangle_\omega / R(\omega)$  permet d'accéder expérimentalement à la constante de Boltzmann.

## Bibliographie

B. DERRIDA et É. BRUNET, *Le mouvement brownien et le théorème de fluctuation-dissipation*, Chapitre 5 du livre *Einstein aujourd'hui*, EDP Sciences/CNRS Éditions, Paris, 2005.

R. KUBO, M. TODA and N. HASHITSUME, *Statistical physics II : nonequilibrium statistical mechanics*, Springer-Verlag, Berlin, second edition, 1991.

F. REIF, *Fundamentals of statistical and thermal physics*, McGraw Hill, New York, 1965.

## Références

J.B. JOHNSON, Thermal agitation of electricity in conductors, *Phys. Rev.* **32**, 97 (1928).

H. NYQUIST, Thermal agitation of electric charge in conductors, *Phys. Rev.* **32**, 110 (1928).

R. KUBO, The fluctuation-dissipation theorem and Brownian motion, 1965, *Tokyo Summer Lectures in Theoretical Physics* (R. KUBO Editor), Syokabo, Tokyo and Benjamin, New-York, 1966.

R. KUBO, The fluctuation-dissipation theorem, *Rep. Prog. Phys.* **29**, 255 (1966).

# Chapitre 11

## Mouvement brownien. Équation de Fokker-Planck

Dans ce chapitre, on continue à s'intéresser au mouvement brownien d'une particule libre, mais d'un point de vue différent de celui adopté jusqu'à présent. On cherche ici à déterminer l'évolution temporelle de la fonction de distribution de la vitesse de la particule. Il s'agit d'une approche « à la Schrödinger », complémentaire de l'approche « à la Heisenberg » qui consiste à déterminer la solution de l'équation de Langevin.

L'approche « à la Schrödinger » repose de façon cruciale sur la notion de processus de Markov. Si l'on considère la force de Langevin comme gaussienne et corrélée en fonction delta (bruit blanc gaussien), la vitesse de la particule brownienne peut en effet être considérée comme un processus de Markov. Cette propriété reste approximativement vraie si la force aléatoire n'est pas gaussienne et/ou a un temps de corrélation fini (bruit coloré). Le caractère markovien de la vitesse permet d'exprimer sa fonction de distribution à l'instant  $t + \Delta t$  en termes de sa fonction de distribution à l'instant  $t$ , pourvu que  $\Delta t$  soit suffisamment grand pour être compatible avec l'hypothèse markovienne ( $\Delta t \gg \tau_c$ , où  $\tau_c$  est le temps de corrélation de la force de Langevin). Sous certaines conditions, on peut déduire de cette relation une équation aux dérivées partielles du second ordre pour la fonction de distribution, l'équation de Fokker-Planck. Ses caractéristiques sont obtenues en étudiant l'évolution de la vitesse sur l'intervalle de temps  $\Delta t$  via l'équation de Langevin.

Sur des intervalles de temps d'évolution encore beaucoup plus grands ( $\Delta t \gg \tau_r$ , où  $\tau_r$  est le temps de relaxation de la vitesse moyenne), le déplacement de la particule brownienne peut, à son tour, être représenté par un processus de Markov. La fonction de distribution du déplacement obéit alors à une équation d'évolution similaire à l'équation de Fokker-Planck, l'équation d'Einstein-Smoluchowski (qui n'est autre que l'équation de diffusion usuelle).

## 1. Évolution de la fonction de distribution de la vitesse

On considère une particule brownienne libre. On cherche à déterminer l'évolution temporelle de la fonction de distribution  $f(v, t)$ , définie comme la densité de probabilité pour qu'à l'instant  $t$  la vitesse de la particule soit comprise entre  $v$  et  $v + dv$ . La fonction  $f(v, t)$  donne accès, à chaque instant, à des quantités telles que la moyenne ou la variance de la vitesse.

### 1.1. Caractère markovien de $v(t)$

La vitesse de la particule brownienne obéit à l'équation de Langevin :

$$m \frac{dv}{dt} = -m\gamma v + F(t), \quad (1.1)$$

dans laquelle  $F(t)$  est la force de Langevin, de moyenne nulle et de fonction d'autocorrélation  $g(\tau)$  décroissant sur un temps caractéristique  $\tau_c$ . L'équation (1.1) n'est valable que si  $\tau_c$  est beaucoup plus petit que le temps de relaxation  $\tau_r = \gamma^{-1}$  de la vitesse moyenne. Elle doit être interprétée comme décrivant l'évolution de la vitesse de la particule brownienne sur un intervalle de temps  $\Delta t$  compris entre  $\tau_c$  et  $\tau_r$ . On suppose en outre que  $F(t)$  est un processus gaussien. L'équation (1.1) étant linéaire, la vitesse  $v(t)$  de la particule est alors, elle aussi, un processus gaussien<sup>1</sup>.

Dans le cas où  $g(\tau)$  peut être assimilée à une fonction delta (bruit blanc), on a la propriété de décorrélation suivante :

$$\langle v(t)F(t') \rangle = 0, \quad t' > t. \quad (1.2)$$

Comme  $F(t)$  et  $v(t)$  sont des processus gaussiens, il résulte de la formule (1.2) que  $v(t)$  et  $F(t')$  sont des quantités statistiquement indépendantes pour  $t' > t$ . Alors, comme l'équation (1.1) est une équation différentielle du premier ordre, l'évolution de la vitesse à partir d'un instant donné ne dépend que de sa valeur à ce même instant (et non de ses valeurs aux instants antérieurs). La vitesse de la particule brownienne est donc, dans ce cas, un processus de Markov. Ce processus est désigné sous le nom de *processus d'Ornstein-Uhlenbeck*.

Si l'hypothèse gaussienne n'est pas vérifiée, le caractère markovien de  $v(t)$  n'est qu'approché. Il en est de même lorsque l'on prend en compte le temps de corrélation  $\tau_c$  fini de la force de Langevin (c'est-à-dire lorsque le bruit est coloré). Dans ce cas, la vitesse de la particule brownienne peut être considérée comme un processus markovien dès lors que l'on étudie son évolution sur un intervalle de temps  $\Delta t \gg \tau_c$ .

La probabilité de transition  $p_{1|1}$  du processus de Markov associé à  $v(t)$  satisfait à l'équation de Chapman-Kolmogorov (ou équation de Smoluchowski),

<sup>1</sup> Voir le complément 11.B.

qui s'écrit :

$$p_{1|1}(v_3, t_3 | v_1, t_1) = \int p_{1|1}(v_2, t_2 | v_1, t_1) p_{1|1}(v_3, t_3 | v_2, t_2) dv_2, \quad t_1 < t_2 < t_3. \quad (1.3)$$

### 1.2. Équation d'évolution de $f(v, t)$

On s'intéresse à l'évolution de la fonction de distribution  $f(v, t)$  sur un intervalle de temps  $\Delta t \gg \tau_c$ . Si la fonction de distribution à l'instant initial  $t_0$  est  $f(v_0, t_0)$ , on a, à l'instant  $t$ ,

$$f(v, t) = \int p_{1|1}(v, t | v_0, t_0) f(v_0, t_0) dv_0, \quad (1.4)$$

et, de même, à l'instant  $t + \Delta t$  :

$$f(v, t + \Delta t) = \int p_{1|1}(v, t + \Delta t | v_0, t_0) f(v_0, t_0) dv_0. \quad (1.5)$$

On cherche à relier  $f(v, t + \Delta t)$  et  $f(v, t)$  de manière directe (c'est-à-dire sans passer par l'intermédiaire de la distribution initiale). Comme  $v(t)$  est un processus de Markov, la probabilité de transition  $p_{1|1}$  vérifie l'équation (1.3), que l'on peut réécrire, en modifiant les notations, sous la forme :

$$p_{1|1}(v, t + \Delta t | v_0, t_0) = \int p_{1|1}(v', t | v_0, t_0) p_{1|1}(v, t + \Delta t | v', t) dv'. \quad (1.6)$$

En reportant l'expression (1.6) de  $p_{1|1}(v, t + \Delta t | v_0, t_0)$  dans l'équation (1.5), on obtient :

$$f(v, t + \Delta t) = \iint p_{1|1}(v', t | v_0, t_0) p_{1|1}(v, t + \Delta t | v', t) f(v_0, t_0) dv' dv_0. \quad (1.7)$$

En faisant appel à l'expression intégrale (1.4) de la fonction de distribution (écrite pour  $f(v', t)$ ), on déduit de l'équation (1.7) une relation directe entre  $f(v, t + \Delta t)$  et  $f(v, t)$  :

$$f(v, t + \Delta t) = \int f(v', t) p_{1|1}(v, t + \Delta t | v', t) dv', \quad \Delta t \gg \tau_c. \quad (1.8)$$

Dans l'équation (1.8), la probabilité de transition  $p_{1|1}(v, t + \Delta t | v', t)$  ne dépend pas séparément des instants  $t$  et  $t + \Delta t$ , mais seulement de leur différence<sup>2</sup>  $\Delta t$ .

<sup>2</sup> Cette propriété, qui sera démontrée au paragraphe 2.1, ne suffit pas pour assurer la stationnarité du processus  $v(t)$ . Il faut en outre pour cela que la particule brownienne soit en équilibre avec le bain.

Il est possible, sous certaines conditions, de déduire de l'équation intégrale (1.8) une équation aux dérivées partielles pour  $f(v, t)$ . Pour cela, on effectue un développement systématique de l'équation (1.8), le *développement de Kramers-Moyal*. La procédure mise en œuvre repose sur l'idée physique selon laquelle les variations de la vitesse de la particule brownienne produites par les chocs des molécules du fluide, plus légères, sont faibles en valeur relative. On obtient ainsi, à partir de l'équation (1.8), une équation aux dérivées partielles faisant intervenir, outre  $\partial f(v, t)/\partial t$ , des dérivées partielles de  $f(v, t)$  de tous les ordres par rapport à  $v$ .

Moyennant certaines hypothèses, il est possible de ne conserver dans cette équation que les deux premières dérivées de  $f(v, t)$  par rapport à  $v$ . L'équation d'évolution ainsi obtenue est l'*équation de Fokker-Planck*. Elle représente une forme particulière d'équation maîtresse.

## 2. Développement de Kramers-Moyal

Le mouvement aléatoire de la particule brownienne est le résultat de l'agitation incessante des molécules du fluide environnant. Les chocs de ces molécules modifient la vitesse de la particule brownienne. Cependant, celle-ci étant beaucoup plus lourde que les molécules du fluide, les variations de sa vitesse produites par les chocs sont petites en valeur relative, du moins tant que l'on étudie l'évolution de la vitesse sur un intervalle de temps  $\Delta t \ll \tau_r$ .

Il convient donc, dans l'étude de l'équation (1.8) sur un tel intervalle de temps, de tenir compte du fait que la variation de vitesse  $w = v - v'$  est beaucoup plus petite que la vitesse  $v$ .

### 2.1. Probabilité de transition

On écrit la probabilité de transition  $p_{1|1}(v, t + \Delta t | v', t)$  sous la forme d'une fonction  $p_{1|1}(w, t + \Delta t | v', t)$  de la variation de vitesse  $w$  et de la vitesse initiale  $v'$  (cette fonction représente la distribution conditionnelle de  $w$  à  $v'$  fixée). On peut la déterminer à l'aide des moments de la variation de vitesse, celle-ci étant calculée à partir de l'équation de Langevin (1.1) intégrée entre les instants  $t$  et  $t + \Delta t$ .

Pour simplifier l'écriture, l'argument de  $p_{1|1}$  correspondant à la vitesse initiale, supposée fixée, est désigné par  $v$  (au lieu de  $v'$ ). La variation de vitesse  $w$  s'écrit :

$$w = -\gamma \int_t^{t+\Delta t} v(t') dt' + \frac{1}{m} \int_t^{t+\Delta t} F(t') dt'. \quad (2.1)$$

De l'équation (2.1), on déduit la moyenne de  $w$  à  $v$  fixée,

$$\langle w \rangle = -\gamma v \Delta t + O[(\gamma \Delta t)^2], \quad (2.2)$$

ainsi que la moyenne de  $w^2$  à  $v$  fixée, qui s'écrit :

$$\langle w^2 \rangle = -\gamma^2 \left\langle \left[ \int_t^{t+\Delta t} v(t') dt' \right]^2 \right\rangle - \frac{2\gamma}{m} \int_t^{t+\Delta t} dt' \int_t^{t+\Delta t} dt'' \langle v(t') F(t'') \rangle + \frac{1}{m^2} \int_t^{t+\Delta t} dt' \int_t^{t+\Delta t} dt'' \langle F(t') F(t'') \rangle. \quad (2.3)$$

Pour  $\Delta t \gg \tau_c$ , on peut utiliser l'expression simplifiée  $g(\tau) = 2\mathcal{D}m^2\delta(\tau)$  de la fonction d'autocorrélation de la force de Langevin. On a alors :

$$\langle v(t') F(t'') \rangle = \begin{cases} 2\mathcal{D}me^{-\gamma(t'-t'')}, & t'' < t' \\ 0, & t'' > t'. \end{cases} \quad (2.4)$$

On déduit des équations (2.2) et (2.3) la variance de  $w$  :

$$\langle w^2 \rangle - \langle w \rangle^2 = 2\mathcal{D}\Delta t + O[(\gamma\Delta t)^2]. \quad (2.5)$$

Les moments d'ordre supérieur de  $w$  peuvent se calculer de manière analogue. Ils contiennent tous *a priori* une contribution du premier ordre en  $\Delta t$  :

$$\langle w^n \rangle \simeq M_n \Delta t, \quad \Delta t \ll \tau_r. \quad (2.6)$$

Dans la formule (2.6), les coefficients  $M_n$  peuvent dépendre de  $v$ . On a notamment, d'après les formules (2.2) et (2.5) :

$$M_1 = -\gamma v, \quad M_2 = 2\mathcal{D}. \quad (2.7)$$

La force de Langevin étant gaussienne, la variation de vitesse  $w$  calculée à partir de l'équation de Langevin intégrée (2.1) est une variable aléatoire gaussienne<sup>3</sup>. La probabilité de transition  $p_{1|1}$ , considérée comme fonction de  $w$  à  $v$  fixée, est donc une loi gaussienne. Elle est caractérisée par la moyenne et la variance de  $w$ , dont les expressions pour  $\Delta t \ll \tau_r$  sont données par les formules (2.2) et (2.5). Ces quantités ne dépendent pas séparément de  $t$  et de  $t + \Delta t$ , mais seulement de  $\Delta t$ . Il en est de même de la probabilité de transition, que l'on peut donc écrire sous la forme d'une fonction<sup>4</sup>  $p_{1|1}(w, v, \Delta t)$  :

$$p_{1|1}(w, v, \Delta t) = (4\pi\mathcal{D}\Delta t)^{-1/2} \exp \left[ -\frac{(w + \gamma v \Delta t)^2}{4\mathcal{D}\Delta t} \right], \quad \tau_c \ll \Delta t \ll \tau_r.$$

(2.8)

Lorsque  $p_{1|1}$  a la forme gaussienne (2.8), seuls les coefficients  $M_1$  et  $M_2$  sont différents de zéro, les coefficients  $M_n$  pour  $n > 2$  étant nuls.

<sup>3</sup> Voir le complément 11.B.

<sup>4</sup> Même si l'on ne fait pas l'hypothèse que  $F(t)$  est un processus gaussien, le théorème de la limite centrale indique que  $p_{1|1}(w, v|\Delta t)$ , considérée comme fonction de  $w$  à  $v$  fixée, est une loi gaussienne dès lors que l'on a  $\Delta t \gg \tau_c$ . La variation de vitesse pendant le temps  $\Delta t$  résulte en effet d'un grand nombre de variations de vitesse statistiquement indépendantes, dues aux nombreux chocs que subit la particule brownienne pendant l'intervalle de temps  $\Delta t$ .

## 2.2. Développement de l'équation d'évolution de $f(v, t)$

Pour déduire de l'équation (1.8) une équation aux dérivées partielles pour  $f(v, t)$ , on commence par réécrire cette équation d'évolution en utilisant les notations introduites précédemment :

$$f(v, t + \Delta t) = \int f(v - w, t) p_{1|1}(w, v - w, \Delta t) dw. \quad (2.9)$$

En tenant compte de l'inégalité  $w \ll v$ , on peut développer le produit  $f(v - w, t) p_{1|1}(w, v - w, \Delta t)$  en série de Taylor<sup>5</sup> de  $w$  :

$$f(v - w, t) p_{1|1}(w, v - w, \Delta t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} w^n \frac{\partial^n}{\partial v^n} [f(v, t) p_{1|1}(w, v, \Delta t)]. \quad (2.10)$$

En reportant le développement en série (2.10) dans le second membre de l'équation (2.9), on obtient la relation :

$$f(v, t + \Delta t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \int w^n \frac{\partial^n}{\partial v^n} [f(v, t) p_{1|1}(w, v, \Delta t)] dw, \quad (2.11)$$

qui s'écrit aussi, à l'aide des moments  $\langle w^n \rangle$  de  $p_{1|1}(w, v, \Delta t)$ , sous la forme :

$$f(v, t + \Delta t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \frac{\partial^n}{\partial v^n} [\langle w^n \rangle f(v, t)], \quad \Delta t \gg \tau_c. \quad (2.12)$$

La formule (2.12) est le développement de Kramers-Moyal de  $f(v, t + \Delta t)$ . Ce développement a été établi par H.A. Kramers en 1940 et J.E. Moyal en 1949.

Pour  $\Delta t \ll \tau_r$ , les moments  $\langle w^n \rangle$  sont proportionnels à  $\Delta t$  (formule (2.6)). En ne conservant que les termes d'ordre  $\Delta t$ , on obtient, à partir de l'équation (2.12) :

$$f(v, t + \Delta t) - f(v, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \frac{\partial^n}{\partial v^n} (M_n f) \Delta t. \quad (2.13)$$

En faisant tendre formellement  $\Delta t$  vers zéro, on obtient, à partir de l'équation (2.13), l'équation aux dérivées partielles vérifiée par  $f(v, t)$  :

$$\boxed{\frac{\partial f}{\partial t} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \frac{\partial^n}{\partial v^n} (M_n f)}. \quad (2.14)$$

<sup>5</sup> La dépendance de  $p_{1|1}$  par rapport à son premier argument  $w$  doit être 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  $w$ .

### 3. Équation de Fokker-Planck

La structure de l'équation (2.14) suggère d'étudier dans quels cas il est possible de n'utiliser qu'un nombre limité de termes de la série figurant au second membre. L'approximation de Fokker-Planck consiste à supposer que les termes d'ordre  $n \geq 3$  de cette série peuvent être négligés. On obtient alors l'équation aux dérivées partielles plus simple :

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial v}(M_1 f) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial v^2}(M_2 f), \quad (3.1)$$

proposée par A.D. Fokker en 1913 et M. Planck en 1917.

En ce qui concerne la fonction de distribution de la vitesse d'une particule brownienne, l'équation de Fokker-Planck est exacte si la force de Langevin est gaussienne. 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.

#### 3.1. Équation de conservation dans l'espace des vitesses

Dans le cas du mouvement brownien décrit par l'équation de Langevin, les coefficients  $M_1$  et  $M_2$  sont donnés par la formule (2.7). L'équation de Fokker-Planck s'écrit donc :

$$\frac{\partial f(v, t)}{\partial t} = \frac{\partial[\gamma v f(v, t)]}{\partial v} + \frac{\partial^2[\mathcal{D}f(v, t)]}{\partial v^2}. \quad (3.2)$$

L'équation (3.2) a la forme d'une équation de diffusion généralisée<sup>6</sup> dans l'espace des vitesses.

On peut aussi l'écrire sous la forme d'une équation de continuité,

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial J}{\partial v} = 0, \quad (3.3)$$

dans laquelle le courant de probabilité  $J$  est défini par :

$$J = -\gamma v f - \mathcal{D} \frac{\partial f}{\partial v}. \quad (3.4)$$

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. Comme le montre la formule (3.4), le courant de probabilité correspondant est la somme du courant de convection  $-\gamma v f$  et du courant de diffusion  $-\mathcal{D} \partial f / \partial v$ .

<sup>6</sup> L'équation (3.2) contient en effet, outre le terme de diffusion  $\partial^2[\mathcal{D}f(v, t)]/\partial v^2$ , le terme de dérive  $\partial[\gamma v f(v, t)]/\partial v$ .

### 3.2. Solution stationnaire

En régime stationnaire,  $f$  ne dépend pas de  $t$ . Par suite, d'après l'équation (3.3),  $J$  ne dépend pas de  $v$ . On peut alors intégrer l'équation différentielle (3.4) pour  $f$  en appliquant par exemple la méthode de variation de la constante. La seule solution normalisable est obtenue en faisant  $J = 0$  (à une dimension, un état stationnaire est donc un état à courant nul<sup>7</sup>). On obtient :

$$f(v) \sim \exp\left(-\frac{\gamma v^2}{2\mathcal{D}}\right). \quad (3.5)$$

Si le bain est en équilibre thermodynamique à la température  $T$ , la solution stationnaire (3.5) correspond à la distribution de Maxwell-Boltzmann à la température  $T$ , comme le montre le second théorème de fluctuation-dissipation  $\gamma = m\mathcal{D}/kT$  : la particule brownienne est alors thermalisée.

### 3.3. Solution fondamentale

On suppose que la vitesse initiale a une valeur bien définie, non aléatoire, notée  $v_0$ . On recherche la solution fondamentale de l'équation de Fokker-Planck (3.2), c'est-à-dire la solution  $f(v, t)$  correspondant à la condition initiale :

$$f(v, 0) = \delta(v - v_0). \quad (3.6)$$

On introduit la transformée de Fourier<sup>8</sup> par rapport à  $v$  de  $f(v, t)$ , définie par :

$$f(\xi, t) = \int_{-\infty}^{\infty} f(v, t) e^{i\xi v} dv. \quad (3.7)$$

La fonction  $f(\xi, t)$  vérifie la condition initiale :

$$f(\xi, 0) = e^{i\xi v_0}. \quad (3.8)$$

L'équation de Fokker-Planck (3.2) devient, après transformation de Fourier par rapport à  $v$ , une équation aux dérivées partielles du premier ordre pour  $f(\xi, t)$  :

$$\frac{\partial f(\xi, t)}{\partial t} + \gamma \xi \frac{\partial f(\xi, t)}{\partial \xi} = -\mathcal{D}\xi^2 f(\xi, t). \quad (3.9)$$

L'équation (3.9) peut être identifiée à la différentielle totale :

$$\frac{\partial f}{\partial t} dt + \frac{\partial f}{\partial \xi} d\xi = df, \quad (3.10)$$

<sup>7</sup> Cette propriété disparaît en dimensions supérieures, où il existe des états stationnaires à courant non nul.

<sup>8</sup> Pour simplifier, nous gardons la même notation  $f(\cdot, t)$  pour la fonction de distribution  $f(v, t)$  et sa transformée de Fourier  $f(\xi, t)$ .

si l'on pose :

$$\frac{dt}{1} = \frac{d\xi}{\gamma\xi} = -\frac{df}{\mathcal{D}\xi^2 f}. \quad (3.11)$$

On déduit des équations (3.11) :

$$\xi = \xi_1 e^{\gamma t}, \quad f = f_1 \exp\left(-\frac{\mathcal{D}}{\gamma} \frac{\xi^2}{2}\right). \quad (3.12)$$

La quantité  $\xi e^{-\gamma t}$  est donc une intégrale première (c'est-à-dire une quantité conservée au cours de l'évolution). La solution générale de l'équation (3.9) est de la forme :

$$f(\xi, t) = \psi(\xi e^{-\gamma t}) \exp\left(-\frac{\mathcal{D}}{\gamma} \frac{\xi^2}{2}\right). \quad (3.13)$$

Dans l'équation (3.13),  $\psi$  désigne une fonction qui doit être choisie de manière à ce que  $f(\xi, t)$  vérifie la condition initiale (3.8) :

$$\psi(\xi) = e^{i\xi v_0} \exp\left(\frac{\mathcal{D}}{\gamma} \frac{\xi^2}{2}\right). \quad (3.14)$$

On a donc :

$$f(\xi, t) = \exp(i\xi e^{-\gamma t} v_0) \exp\left[-\frac{\mathcal{D}}{\gamma} \frac{\xi^2}{2} (1 - e^{-2\gamma t})\right]. \quad (3.15)$$

La solution fondamentale  $f(v, t)$  s'obtient à partir de la formule (3.15) pour  $f(\xi, t)$  par transformation de Fourier inverse :

$$f(v, t) = \left(\frac{\gamma}{2\pi\mathcal{D}}\right)^{1/2} (1 - e^{-2\gamma t})^{-1/2} \exp\left[-\frac{\gamma}{2\mathcal{D}} \frac{(v - v_0 e^{-\gamma t})^2}{1 - e^{-2\gamma t}}\right], \quad t > 0.$$

(3.16)

À tout instant  $t > 0$ , la distribution (3.16) est une gaussienne, de moyenne :

$$\langle v(t) \rangle = v_0 e^{-\gamma t}, \quad (3.17)$$

et de variance :

$$\sigma_v^2(t) = \frac{\mathcal{D}}{\gamma} (1 - e^{-2\gamma t}). \quad (3.18)$$

Ces résultats sont bien en accord avec les formules déduites directement de l'équation de Langevin. Lorsque  $t \rightarrow \infty$  ( $\gamma t \gg 1$ ), la solution fondamentale tend vers la distribution stationnaire  $f(v) = (\gamma/2\pi\mathcal{D})^{1/2} \exp(-\gamma v^2/2\mathcal{D})$ .

Comme le montre la formule (1.4), la solution fondamentale  $f(v, t)$  s'identifie avec la probabilité de transition  $p_{1|1}(v, t|v_0, t_0 = 0)$ . Dans le cas  $\gamma t \ll 1$ , on retrouve effectivement<sup>9</sup>, à partir de la formule (3.16), l'expression (2.8) de  $p_{1|1}$ .

<sup>9</sup> Il convient, pour le vérifier, d'effectuer les substitutions  $t \rightarrow \Delta t$ ,  $v \rightarrow v_0 + w$ .

## 4. Mouvement brownien et processus de Markov

### 4.1. Diffusion d'une particule libre : équation d'Einstein-Smoluchowski

La description du mouvement brownien d'une particule libre fait intervenir de façon centrale la notion de processus de Markov. En effet, aussi bien la vitesse que le déplacement de la particule brownienne peuvent être considérés comme des processus markoviens (mais sur des intervalles de temps d'évolution très différents dans les deux cas).

- *Vitesse*

Lorsque la force aléatoire est gaussienne et corrélée en fonction delta (bruit blanc gaussien), la vitesse de la particule brownienne est un processus de Markov. Le caractère markovien de  $v(t)$  permet d'écrire une équation de Fokker-Planck pour  $f(v, t)$ . La description du mouvement brownien par l'équation de Fokker-Planck est équivalente à la description par l'équation de Langevin. On s'intéresse dans les deux cas à l'évolution (de la vitesse ou de sa fonction de distribution) sur un intervalle de temps  $\Delta t$  beaucoup plus petit que le temps de relaxation  $\tau_r$  de la vitesse moyenne.

- *Déplacement*

Sur un intervalle de temps  $\Delta t \ll \tau_r$ , le déplacement de la particule brownienne n'est pas un processus de Markov. En revanche, sur un intervalle de temps  $\Delta t \gg \tau_r$ , la vitesse de la particule subit un très grand nombre de modifications entre deux observations successives de la position. Le déplacement  $x(t + \Delta t) - x(t)$  peut alors être considéré comme indépendant de la position aux instants antérieurs à  $t$ . Étudié sur de tels intervalles de temps, le déplacement de la particule brownienne est donc un processus de Markov.

Effectivement, dans la description de Langevin, le déplacement de la particule brownienne obéit à une équation différentielle du second ordre et ne peut donc pas être considéré comme un processus de Markov, même si la force aléatoire correspond à un bruit blanc gaussien. Cependant, dans la limite visqueuse ou suramortie, le terme d'inertie de l'équation de Langevin est négligé et l'équation du mouvement s'écrit sous la forme d'une équation différentielle du premier ordre pour le déplacement,

$$\eta \frac{dx}{dt} = F(t), \quad (4.1)$$

où  $x(t)$  est une abscisse repérant la position de la particule. L'équation (4.1) suppose un intervalle de temps d'évolution  $\Delta t \gg \tau_r$ . Lorsque la force aléatoire correspond à un bruit blanc, on a la propriété de décorrélation :

$$\langle x(t)F(t') \rangle = 0, \quad t' > t, \quad (4.2)$$

qui, dans le cas gaussien, traduit une indépendance statistique. Le déplacement  $x(t) - x_0 = (1/\eta) \int_0^t F(t') dt'$  est un processus de Markov non stationnaire,

désigné sous le nom de *processus de Wiener*. La fonction d'autocorrélation de la force aléatoire étant écrite sous la forme :

$$\langle F(t)F(t') \rangle = 2D\eta^2\delta(t-t'), \quad (4.3)$$

la densité de probabilité  $p(x, t)$  obéit à l'équation d'Einstein-Smoluchowski :

$$\frac{\partial p(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 p(x, t)}{\partial x^2}. \quad (4.4)$$

L'équation (4.4) pour  $p(x, t)$ , analogue à l'équation de Fokker-Planck pour  $f(v, t)$ , n'est autre que l'équation de diffusion usuelle<sup>10</sup>. La solution fondamentale de l'équation (4.4) correspondant à la condition initiale  $p(x, 0) = \delta(x-x_0)$  est une gaussienne de moyenne  $x_0$  et de variance  $\sigma_x^2(t) = 2Dt$  :

$$p(x, t) = (4\pi Dt)^{-1/2} \exp\left[-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}\right], \quad t > 0. \quad (4.5)$$

En d'autres termes, le *front de diffusion* est gaussien.

#### 4.2. Mouvement brownien d'une particule dans un potentiel

Si le mouvement brownien s'effectue dans un potentiel  $\phi(x)$ , la variation de la vitesse de la particule entre les instants  $t$  et  $t + \Delta t$  n'est pas uniquement déterminée par la force aléatoire  $F(t)$ , mais dépend aussi de la force extérieure  $-\partial\phi/\partial x$ , et donc de la position de la particule à l'instant  $t$ . Celle-ci dépendant à son tour de la vitesse aux instants antérieurs à  $t$ , la vitesse n'est pas un processus de Markov (le mouvement brownien d'une particule libre présente donc sur ce point un caractère très spécifique dû à l'absence de potentiel).

Le mouvement brownien 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 processus aléatoire unique). Considérons à titre d'exemple le mouvement brownien d'une particule dans un potentiel harmonique. On peut le décrire par l'équation de Langevin suivante,

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + m\gamma \frac{dx}{dt} + m\omega_0^2 x = F(t), \quad (4.6)$$

où l'on suppose que  $F(t)$  correspond à un bruit blanc gaussien. L'équation (4.6) étant une équation différentielle du second ordre, ni le déplacement  $x(t)$

<sup>10</sup> L'équation (4.4) peut également être obtenue dans le cadre d'un modèle de *marche au hasard* (voir le complément 11.A).

de l'oscillateur ni sa vitesse  $v(t) = dx(t)/dt$  ne sont des processus de Markov. En revanche, 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,

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dx(t)}{dt} = v(t) \\ m \frac{dv(t)}{dt} + m\gamma v(t) + m\omega_0^2 x(t) = F(t), \end{array} \right. \quad (4.7)$$

et reprendre des arguments analogues à ceux développés pour la vitesse d'une particule brownienne libre. On montre ainsi que la fonction de distribution conjointe  $f(x, v, t)$  obéit à une équation de Fokker-Planck.

De manière générale, lorsqu'un processus n'est pas markovien, 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), obtenu en introduisant dans la description des variables supplémentaires. Les variables supplémentaires servent à décrire explicitement l'information qui, sinon, serait contenue implicitement dans les valeurs passées des variables pertinentes. Cependant, cette procédure n'a d'intérêt pratique que si les variables supplémentaires sont en nombre limité. Dans le cas du mouvement brownien d'un oscillateur harmonique, il suffit de considérer les deux variables  $x(t)$  et  $v(t)$  pour en ramener l'étude à celle d'un processus de Markov à deux dimensions.

## Bibliographie

- P.M. CHAIKIN and T.C. LUBENSKY, *Principles of condensed matter physics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
- B. DERRIDA et É. BRUNET, *Le mouvement brownien et le théorème de fluctuation-dissipation*, Chapitre 5 du livre *Einstein aujourd'hui*, EDP Sciences/CNRS Éditions, Paris, 2005.
- C.W. GARDINER, *Handbook of stochastic methods*, Springer-Verlag, Berlin, second edition, 1985.
- N.G. VAN KAMPEN, *Stochastic processes in physics and chemistry*, North-Holland, Amsterdam, second edition, 1992.
- R. KUBO, M. TODA and N. HASHITSUME, *Statistical physics II : nonequilibrium statistical mechanics*, Springer-Verlag, Berlin, second edition, 1991.
- L.E. REICHL, *A modern course in statistical physics*, Wiley, New York, second edition, 1998.
- F. REIF, *Fundamentals of statistical and thermal physics*, McGraw Hill, New York, 1965.
- R. ZWANZIG, *Nonequilibrium statistical mechanics*, Oxford University Press, Oxford, 2001.

## Références

- A. EINSTEIN, Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen, *Annalen der Physik* **17**, 549 (1905).
- M. SMOLUCHOWSKI, Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen, *Annalen der Physik*, **21**, 756 (1906).
- A.D. FOKKER, Die mittlere Energie rotierender elektrischer Dipole im Strahlungsfeld, *Annalen der Physik* **43**, 810 (1914).
- M. PLANCK, An essay on statistical dynamics and its amplification in the quantum theory (titre traduit), *Sitzungsberichte der preuss. Akademie der Wissenschaften* 324 (1917).
- 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.

H.A. KRAMERS, Brownian motion in a field of force and the diffusion model of chemical reactions, *Physica* **7**, 284 (1940).

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.

J.E. MOYAL, Stochastic processes and statistical physics, *J. Royal Statist. Soc. Ser. B* **11**, 150 (1949).

R. KUBO, The fluctuation-dissipation theorem and Brownian motion, 1965, *Tokyo Summer Lectures in Theoretical Physics* (R. KUBO Editor), Syokabo, Tokyo and Benjamin, New-York, 1966.

R. KUBO, The fluctuation-dissipation theorem, *Rep. Prog. Phys.* **29**, 255 (1966).

# Complément 11.A

## Marche au hasard

### 1. Le marcheur ivre

La théorie d'Einstein du mouvement brownien consiste à ramener l'étude de celui-ci à un problème de *marche au hasard*. Dans la description la plus simple, la marche au hasard s'effectue sur un réseau infini à une dimension. Un marcheur situé sur un site donné effectue à l'instant initial un pas susceptible de l'amener, avec une égale probabilité, sur l'un ou l'autre des deux sites plus proches voisins du site considéré. La procédure se répète après un intervalle de temps  $\Delta t$ , et ainsi de suite. Le problème consiste notamment à déterminer la moyenne et la variance du déplacement du marcheur en fonction du temps (ce problème est également connu sous le nom de *marche de l'homme ivre*).

La marche au hasard est très largement utilisée comme modèle microscopique de la diffusion<sup>1</sup>. Le problème à résoudre peut être formulé, soit en temps discret, soit en temps continu.

#### 1.1. Formulation en temps discret

Les pas s'effectuent à des instants  $k\Delta t$ , où  $k$  est un entier positif ou nul. La probabilité  $P_n(k)$  pour le marcheur de se trouver au site  $n$  à l'instant  $k\Delta t$  vérifie l'équation aux différences suivante :

$$P_n(k+1) = \frac{1}{2} [P_{n+1}(k) + P_{n-1}(k)]. \quad (1.1)$$

L'équation (1.1) peut aussi s'écrire sous la forme équivalente :

$$P_n(k+1) - P_n(k) = \frac{1}{2} [P_{n+1}(k) + P_{n-1}(k) - 2P_n(k)]. \quad (1.2)$$

---

<sup>1</sup> Le modèle décrit ici (marche au hasard *symétrique*) peut s'étendre au cas où il existe un biais (marche *asymétrique*). Dans ce cas, les probabilités pour le marcheur d'effectuer un pas vers l'un ou l'autre des deux sites plus proches voisins de celui sur lequel il se trouve ne sont pas égales. La marche au hasard asymétrique est un modèle microscopique décrivant un mouvement de *dérive-diffusion* (le marcheur a dans ce cas une vitesse moyenne finie).

Comme il n'y a pas de biais, les équations (1.1) et (1.2) sont invariantes par la transformation  $n - 1 \longleftrightarrow n + 1$ .

### 1.2. Passage à une description en temps continu

On passe à une description en temps continu en faisant tendre le pas de temps  $\Delta t$  vers zéro et l'indice  $k$  vers l'infini, le produit  $k\Delta t$  devenant dans cette limite le temps  $t$ . La probabilité  $P_n(k)$  tend alors vers la probabilité  $p_n(t)$ , et la différence  $P_n(k+1) - P_n(k)$  tend vers  $\Delta t dp_n(t)/dt$ . L'équation aux différences (1.2) s'écrit ainsi, dans la limite du temps continu, sous la forme d'une équation différentielle<sup>2</sup> :

$$\boxed{\frac{dp_n(t)}{dt} = w[p_{n+1}(t) + p_{n-1}(t) - 2p_n(t)]}. \quad (1.3)$$

Dans l'équation (1.3), la quantité  $w = (2\Delta t)^{-1}$  représente la probabilité de transition par unité de temps entre un site donné et l'un ou l'autre de ses deux plus proches voisins.

De la définition même du modèle, il résulte que le déplacement du marcheur ivre est un processus de Markov. L'équation (1.3) est l'équation maîtresse gouvernant l'évolution des probabilités  $p_n(t)$ .

## 2. Diffusion du marcheur ivre sur un réseau

Nous utiliserons dorénavant la formulation en temps continu. Si le marcheur (que nous appellerons désormais particule) est situé sur le site  $n = 0$  à l'instant initial  $t = 0$ , la condition initiale pour les probabilités s'écrit :

$$p_n(0) = \delta_{n,0}. \quad (2.1)$$

On peut montrer que la solution  $p_n(t)$  de l'équation maîtresse (1.3) déterminée par la condition initiale (2.1) s'exprime à l'aide de la fonction de Bessel modifiée d'ordre  $|n|$  :

$$p_n(t) = e^{-2wt} I_{|n|}(2wt). \quad (2.2)$$

Compte tenu des propriétés de  $I_{|n|}$ , on peut déduire de la formule (2.2) le comportement asymptotique de  $p_n(t)$  ( $t \rightarrow \infty$ ,  $n \rightarrow \infty$  avec  $n^2/t$  fixé) :

$$p_n(t) \simeq (4\pi wt)^{-1/2} \exp\left(-\frac{n^2}{4wt}\right). \quad (2.3)$$

---

<sup>2</sup> L'équation (1.3) est une équation différentielle pour ce qui concerne le temps, qui est continu. Elle reste une équation aux différences en ce qui concerne l'espace, qui est discret puisque la marche au hasard s'effectue sur un réseau.

On s'intéresse aux propriétés de diffusion de la particule. Les deux premiers moments de son déplacement sont définis par les formules :

$$\langle x(t) \rangle = a \sum_{n=-\infty}^{\infty} n p_n(t), \quad \langle x^2(t) \rangle = a^2 \sum_{n=-\infty}^{\infty} n^2 p_n(t), \quad (2.4)$$

où  $a$  désigne le pas du réseau.

Dans la marche au hasard symétrique, la condition initiale comme l'équation maîtresse étant invariante par rapport à la transformation  $n-1 \longleftrightarrow n+1$ , on a, pour toute valeur de  $t$  :

$$\langle x(t) \rangle = 0. \quad (2.5)$$

Le second moment du déplacement de la particule obéit à l'équation d'évolution :

$$\frac{d\langle x^2(t) \rangle}{dt} = wa^2 \sum_{n=-\infty}^{\infty} n^2 [p_{n+1}(t) + p_{n-1}(t) - 2p_n(t)], \quad (2.6)$$

avec la condition initiale :

$$\langle x^2(0) \rangle = 0. \quad (2.7)$$

La quantité entre crochets figurant au second membre de l'équation (2.6) est simplement égale à  $2 \sum_{n=-\infty}^{\infty} p_n(t)$ , c'est-à-dire à 2 puisque la somme des probabilités est conservée ( $\sum_{n=-\infty}^{\infty} p_n(t) = 1$ ). On doit donc, pour déterminer  $\langle x^2(t) \rangle$ , résoudre l'équation différentielle :

$$\frac{d\langle x^2(t) \rangle}{dt} = 2wa^2, \quad (2.8)$$

en tenant compte de la condition initiale (2.7). On obtient, à tout instant  $t$  :

$$\langle x^2(t) \rangle = 2wa^2 t. \quad (2.9)$$

Le mouvement de la particule (marcheur au hasard) est donc diffusif. Le coefficient de diffusion est :

$$D = wa^2. \quad (2.10)$$

### 3. Équation de diffusion

Pour passer à une description en espace continu, on fait le pas du réseau égal à  $\Delta x$ , et l'on fait tendre cette quantité vers zéro. On pose :

$$p_n(t) = p(x, t) \Delta x. \quad (3.1)$$

La fonction  $p(x, t)$  est la densité de probabilité de présence de la particule au point  $x$  à l'instant  $t$ .

En développant l'équation maîtresse (1.3) à l'ordre le plus bas en  $\Delta x$ , on obtient l'équation aux dérivées partielles à laquelle obéit  $p(x, t)$  :

$$\Delta t \frac{\partial p(x, t)}{\partial t} = \frac{1}{2} (\Delta x)^2 \frac{\partial^2 p(x, t)}{\partial x^2}. \quad (3.2)$$

Avec l'hypothèse d'échelle :

$$\frac{(\Delta x)^2}{\Delta t} = 2D, \quad (3.3)$$

l'équation (3.2) s'identifie à une équation de diffusion caractérisée par le coefficient de diffusion  $D$ . Le front de diffusion  $p(x, t)$  est gaussien :

$$p(x, t) = (4\pi Dt)^{-1/2} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right), \quad t > 0. \quad (3.4)$$

Cette description est équivalente à la description d'Einstein-Smoluchowski du mouvement brownien dans la limite visqueuse.

## Bibliographie

S. CHANDRASEKHAR, *Stochastic problems in physics and astronomy*, Rev. Mod. Phys. **15**, 1 (1943) ; reproduit dans *Selected papers on noise and stochastic processes* (N. WAX Editor), Dover Publications, New York, 1954.

B. DERRIDA et É. BRUNET, *Le mouvement brownien et le théorème de fluctuation-dissipation*, Chapitre 5 du livre *Einstein aujourd'hui*, EDP Sciences/CNRS Éditions, Paris, 2005.

C.W. GARDINER, *Handbook of stochastic methods*, Springer-Verlag, Berlin, second edition, 1985.

N.G. VAN KAMPEN, *Stochastic processes in physics and chemistry*, North-Holland, Amsterdam, second edition, 1992.

L. MANDEL and E. WOLF, *Optical coherence and quantum optics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.

G.H. WEISS, *Aspects and applications of the random walk*, North-Holland, Amsterdam, 1994.

R. ZWANZIG, *Nonequilibrium statistical mechanics*, Oxford University Press, Oxford, 2001.

## Références

A. EINSTEIN, Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen, *Annalen der Physik* **17**, 549 (1905).

M. KAC, Random walk and the theory of Brownian motion, *American Mathematical Monthly* **54**, 369 (1947) ; reproduit dans *Selected papers on noise and stochastic processes* (N. WAX Editor), Dover Publications, New York, 1954.

# Complément 11.B

## Mouvement brownien. Processus gaussiens

### 1. Analyse harmonique des processus gaussiens stationnaires

Considérons un processus stochastique  $Y(t)$ , supposé centré, et fixons  $n$  instants arbitraires  $t_1, \dots, t_n$ . L'ensemble des valeurs  $\{y(t_1), \dots, y(t_n)\}$  prises par la fonction aléatoire  $Y(t)$  en ces  $n$  instants forme une variable aléatoire à  $n$  dimensions.

Le processus  $Y(t)$  est gaussien si, quels que soient les instants  $t_1, \dots, t_n$ , et quel que soit leur nombre, l'ensemble  $\{y(t_1), \dots, y(t_n)\}$  est une variable aléatoire gaussienne. Chacun de ces ensembles est entièrement défini par la donnée des corrélations  $\langle y(t_i)y(t_j) \rangle$  ( $1 \leq i \leq n, 1 \leq j \leq n$ ). Le processus  $Y(t)$ , quant à lui, est complètement caractérisé par sa fonction d'autocorrélation  $g(t, t') = \langle Y(t)Y(t') \rangle$ . En particulier, toutes les moyennes à plus de deux temps sont calculables à partir de la fonction d'autocorrélation.

Si le processus  $Y(t)$  est stationnaire, on peut en faire l'analyse en série de Fourier. On développe chaque réalisation  $y(t)$ , périodisée avec la période  $T$ , en série de Fourier :

$$y(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} a_n e^{-i\omega_n t}, \quad \omega_n = \frac{2\pi n}{T}, \quad 0 \leq t \leq T. \quad (1.1)$$

La limite  $T \rightarrow \infty$  est prise à la fin des calculs. Chaque coefficient de Fourier  $a_n$  est une combinaison linéaire des  $y(t)$  correspondant aux valeurs de  $t$  appartenant à l'intervalle  $0 \leq t \leq T$  :

$$a_n = \frac{1}{T} \int_0^T y(t) e^{i\omega_n t} dt. \quad (1.2)$$

On écrit aussi :

$$Y(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} A_n e^{-i\omega_n t}, \quad 0 \leq t \leq T, \quad (1.3)$$

avec :

$$A_n = \frac{1}{T} \int_0^T Y(t) e^{i\omega_n t} dt. \quad (1.4)$$

Les coefficients  $A_n$ , qui sont des superpositions linéaires de variables aléatoires gaussiennes, sont également des variables aléatoires gaussiennes.

La stationnarité du processus  $Y(t)$  implique que ses coefficients de Fourier de fréquences angulaires différentes ne sont pas corrélés :

$$\langle A_n A_{n'}^* \rangle = \langle |A_n|^2 \rangle \delta_{n,n'}. \quad (1.5)$$

Comme ils sont de plus gaussiens, ils sont indépendants. Les coefficients de Fourier d'un processus aléatoire gaussien stationnaire sont donc des variables aléatoires gaussiennes indépendantes.

## 2. Processus stationnaires gaussiens et markoviens

Pour qu'un processus gaussien stationnaire soit, de plus, markovien, il faut que sa fonction d'autocorrélation soit une exponentielle (et donc que sa densité spectrale soit une lorentzienne). Ce résultat constitue le *théorème de Doob*. Nous allons donner une démonstration de ce théorème, en supposant pour simplifier que les  $y(t_i)$  sont des variables aléatoires centrées et normées à l'unité (donc de variance égale à l'unité).

### 2.1. La probabilité conditionnelle $p_{1|1}$ d'un processus gaussien stationnaire

Considérons donc le processus gaussien stationnaire  $Y(t)$ . Sa densité de probabilité à un temps s'écrit :

$$p_1(y_1, t_1) = (2\pi)^{-1/2} e^{-y_1^2/2}. \quad (2.1)$$

La loi (2.1) ne dépend pas de  $t_1$ , puisque le processus est stationnaire.

La densité de probabilité à deux temps  $p_2(y_1, t_1; y_2, t_2)$ , qui ne dépend que de  $|t_2 - t_1|$ , est la densité de probabilité de la variable gaussienne à deux dimensions  $\{y(t_1), y(t_2)\}$ . Pour en donner l'expression, il convient d'introduire les coefficients de corrélation, compris entre 0 et 1 (et égaux ici aux covariances) :

$$\rho_{ij} = \langle y(t_i) y(t_j) \rangle = g(|t_j - t_i|), \quad \{i, j\} = \{1, 2\}. \quad (2.2)$$

On a  $\rho_{ii} = 1$  et  $\rho_{ij} = \rho_{ji}$ . La matrice des covariances est donc de la forme :

$$\mathbf{M}_2 = \begin{pmatrix} 1 & \rho_{12} \\ \rho_{12} & 1 \end{pmatrix}, \quad (2.3)$$

où  $\rho_{12}$  est une fonction de  $|t_2 - t_1|$ . La distribution à deux temps  $p_2(y_1, t_1; y_2, t_2)$  s'écrit :

$$p_2(y_1, t_1; y_2, t_2) = (2\pi)^{-1} (\text{Dét } \mathbf{A}_2)^{1/2} \exp\left(-\frac{1}{2} \mathbf{y}_2 \cdot \mathbf{A}_2 \cdot \mathbf{y}_2\right), \quad (2.4)$$

où  $\mathbf{y}_2$  désigne le vecteur de composantes  $y_1, y_2$ , et  $\mathbf{A}_2 = \mathbf{M}_2^{-1}$  la matrice inverse de  $\mathbf{M}_2$ , de déterminant  $\text{Dét } \mathbf{A}_2$ . Si l'on pose :

$$\mathbf{A}_2 = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix}, \quad (2.5)$$

on a :

$$p_2(y_1, t_1; y_2, t_2) = (2\pi)^{-1} (\text{Dét } \mathbf{A}_2)^{1/2} \exp\left[-\frac{1}{2} (a_{11}y_1^2 + a_{22}y_2^2 + 2a_{12}y_1y_2)\right]. \quad (2.6)$$

Comme :

$$\mathbf{A}_2 = \frac{1}{1 - \rho_{12}^2} \begin{pmatrix} 1 & -\rho_{12} \\ -\rho_{12} & 1 \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

et :

$$\text{Dét } \mathbf{A}_2 = \frac{1}{1 - \rho_{12}^2}, \quad (2.8)$$

la formule (2.6) s'écrit aussi :

$$p_2(y_1, t_1; y_2, t_2) = (2\pi)^{-1} (1 - \rho_{12}^2)^{-1/2} \exp\left[-\frac{y_1^2 + y_2^2 - 2\rho_{12}y_1y_2}{2(1 - \rho_{12}^2)}\right]. \quad (2.9)$$

Pour  $t_1 < t_2$ , la probabilité conditionnelle  $p_{1|1}(y_2, t_2|y_1, t_1)$  s'obtient en divisant  $p_2(y_1, t_1; y_2, t_2)$  (formule (2.9)) par  $p_1(y_1, t_1)$  (formule (2.1)) :

$$p_{1|1}(y_2, t_2|y_1, t_1) = [2\pi(1 - \rho_{12}^2)]^{-1/2} \exp\left[-\frac{(y_2 - y_1\rho_{12})^2}{2(1 - \rho_{12}^2)}\right], \quad t_1 < t_2. \quad (2.10)$$

## 2.2. La probabilité conditionnelle $p_{1|2}$ . Condition nécessaire pour que le processus soit markovien

De façon analogue, la distribution à trois temps  $p_3(y_1, t_1; y_2, t_2; y_3, t_3)$  s'écrit :

$$p_3(y_1, t_1; y_2, t_2; y_3, t_3) = (2\pi)^{-3/2} (\text{Dét } \mathbf{A}_3)^{1/2} \exp\left(-\frac{1}{2} \mathbf{y}_3 \cdot \mathbf{A}_3 \cdot \mathbf{y}_3\right), \quad (2.11)$$

où  $\mathbf{y}_3$  désigne le vecteur de composantes  $y_1, y_2, y_3$ ,  $\mathbf{M}_3$  la matrice des covariances de dimensions  $3 \times 3$ , et  $\mathbf{A}_3 = \mathbf{M}_3^{-1}$  la matrice inverse de  $\mathbf{M}_3$ . La matrice des covariances est de la forme :

$$\mathbf{M}_3 = \begin{pmatrix} 1 & \rho_{12} & \rho_{13} \\ \rho_{21} & 1 & \rho_{23} \\ \rho_{31} & \rho_{32} & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.12)$$

Si l'on pose :

$$\mathbf{A}_3 = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \end{pmatrix}, \quad (2.13)$$

la formule (2.11) s'écrit :

$$p_3(y_1, t_1; y_2, t_2; y_3, t_3) = (2\pi)^{-3/2} (\text{Dét } \mathbf{A}_3)^{1/2} \\ \times \exp \left[ -\frac{1}{2} (A_{11}y_1^2 + A_{22}y_2^2 + A_{33}y_3^2 + 2A_{12}y_1y_2 + 2A_{13}y_1y_3 + 2A_{23}y_2y_3) \right]. \quad (2.14)$$

Pour  $t_1 < t_2 < t_3$ , la probabilité conditionnelle  $p_{1|2}(y_3, t_3 | y_2, t_2; y_1, t_1)$  s'obtient en divisant  $p_3(y_1, t_1; y_2, t_2; y_3, t_3)$  par  $p_2(y_1, t_1; y_2, t_2)$ .

Pour que le processus  $Y(t)$  soit markovien, il faut que la probabilité conditionnelle  $p_{1|2}(y_3, t_3 | y_2, t_2; y_1, t_1) = p_3(y_1, t_1; y_2, t_2; y_3, t_3) / p_2(y_1, t_1; y_2, t_2)$  ne dépende pas de  $y_1$ . De la comparaison des formules (2.6) et (2.14) pour les probabilités à deux temps et à trois temps, il résulte que l'absence de terme en  $y_1y_3$  dans  $p_2$  implique que l'on doit avoir  $A_{13} = 0$ . Quant aux termes en  $y_1^2$  et en  $y_1y_2$ , ils disparaîtront lors de la division de  $p_3$  par  $p_2$  si :

$$A_{11} = a_{11} = \frac{1}{1 - \rho_{12}^2}, \quad A_{12} = a_{12} = -\frac{\rho_{12}}{1 - \rho_{12}^2}. \quad (2.15)$$

Comme  $A_{13}$  est proportionnel au mineur de  $\rho_{13}$  dans  $\mathbf{M}_3$ , la condition  $A_{13} = 0$  entraîne :

$$\rho_{32}\rho_{21} - \rho_{31} = 0. \quad (2.16)$$

On peut montrer que, si la condition (2.16) est satisfaite, les conditions (2.15) le sont aussi.

### 2.3. Théorème de Doob

L'équation (2.16) exprime la condition pour que le processus gaussien  $Y(t)$  soit, de plus, markovien. Elle s'écrit sous la forme d'une équation fonctionnelle pour la fonction d'autocorrélation :

$$g(t_3 - t_2)g(t_2 - t_1) = g(t_3 - t_1). \quad (2.17)$$

La solution de l'équation (2.17) est une exponentielle,

$$g(\tau) = e^{-\gamma|\tau|}, \quad \gamma > 0, \quad (2.18)$$

ce qui démontre le théorème de Doob.

### 3. Application au mouvement brownien

On considère à nouveau l'équation de Langevin pour le mouvement brownien d'une particule libre,

$$m \frac{dv}{dt} + m\gamma v = F(t), \quad (3.1)$$

où la force de Langevin  $F(t)$  est un processus aléatoire stationnaire. On suppose que la densité spectrale de  $F(t)$  est indépendante de la fréquence (bruit blanc), ce qui revient à considérer que la fonction d'autocorrélation correspondante est une fonction delta. Le processus est alors complètement aléatoire. On fait l'hypothèse supplémentaire que c'est un processus gaussien.

On suppose que la particule brownienne a été mise en contact avec le bain depuis suffisamment longtemps pour se trouver elle-même à l'équilibre. La vitesse  $v(t)$  est alors un processus aléatoire stationnaire. Grâce à l'hypothèse gaussienne, on peut résoudre de manière extrêmement simple l'équation (3.1). On vérifie le théorème de Doob. On en déduit l'expression de la fonction de distribution  $f(v, t)$  (obtenue précédemment en résolvant l'équation de Fokker-Planck).

#### 3.1. Processus d'Ornstein-Uhlenbeck

Les transformées de Fourier de  $F(t)$  et de  $v(t)$  sont reliées par la formule :

$$v(\omega) = \frac{1}{m} \frac{1}{\gamma - i\omega} F(\omega). \quad (3.2)$$

Puisque  $F(t)$  est un processus aléatoire gaussien,  $F(\omega)$  est une variable aléatoire gaussienne. Il en est de même de  $v(\omega)$ . Par suite,  $v(t)$ , comme  $F(t)$ , est un processus aléatoire gaussien (le processus d'Ornstein-Uhlenbeck), entièrement caractérisé par sa fonction d'autocorrélation  $\langle v(t)v(t+\tau) \rangle$ .

#### 3.2. Vérification du théorème de Doob

Comme la fonction d'autocorrélation de  $F(t)$  est une fonction delta, la solution  $v(t)$  de l'équation (3.1) est un processus de Markov. Les densités spectrales  $S_v(\omega)$  et  $S_F(\omega)$  sont reliées par la formule :

$$S_v(\omega) = \frac{1}{m^2} \frac{1}{\gamma^2 + \omega^2} S_F(\omega). \quad (3.3)$$

Comme le bruit est blanc, sa densité spectrale est indépendante de la fréquence angulaire :  $S_F(\omega) = S_F$ . Si le bain est à l'équilibre thermodynamique à la température  $T$ , on a  $S_F = m\gamma kT/\pi$ . On déduit alors de l'équation (3.3) la fonction d'autocorrélation de la vitesse à l'équilibre :

$$\langle v(t)v \rangle = \frac{kT}{m} e^{-\gamma|t|}. \quad (3.4)$$

On vérifie le théorème de Doob : le processus d'Ornstein-Uhlenbeck, gaussien et markovien, a une fonction d'autocorrélation exponentielle.

### 3.3. Probabilité de transition du processus d'Ornstein-Uhlenbeck

Le processus  $v(t)$  étant stationnaire, la probabilité à un temps ne dépend pas du temps. On a, en revenant aux variables dimensionnées :

$$p_1(v_1) = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp\left( -\frac{mv_1^2}{2kT} \right). \quad (3.5)$$

La probabilité à deux temps  $p_2(v_1, t_1; v_2, t_2)$  ne dépend que de  $|t_2 - t_1|$ . Comme, à tout instant  $t_i$ ,  $v(t_i)$  est une variable gaussienne de variance  $kT/m$ , on obtient, à partir de la formule générale (2.9) (en rétablissant les variables dimensionnées) :

$$p_2(v_1, t_1; v_2, t_2) = \frac{m}{2\pi kT} (1 - e^{-2\gamma|t_2 - t_1|})^{-1/2} \times \exp\left( -\frac{m}{2kT} \frac{v_1^2 + v_2^2 - 2v_1v_2e^{-\gamma|t_2 - t_1|}}{1 - e^{-2\gamma|t_2 - t_1|}} \right). \quad (3.6)$$

On déduit des expressions (3.5) et (3.6) de  $p_1(v_1)$  et de  $p_2(v_1, t_1; v_2, t_2)$  la probabilité conditionnelle du processus d'Ornstein-Uhlenbeck :

$$p_{1|1}(v_2, t_2|v_1, t_1) = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} [1 - e^{-2\gamma(t_2 - t_1)}]^{-1/2} \times \exp\left( -\frac{m}{2kT} \frac{[v_2 - v_1e^{-\gamma(t_2 - t_1)}]^2}{1 - e^{-2\gamma(t_2 - t_1)}} \right), \quad t_1 < t_2. \quad (3.7)$$

La fonction de distribution de la vitesse à l'instant  $t$ , obtenue en partant d'une distribution initiale  $\delta(v - v_0)$ , est donc :

$$f(v, t) = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} (1 - e^{-2\gamma t})^{-1/2} \exp\left[ -\frac{m}{2kT} \frac{(v - v_0e^{-\gamma t})^2}{1 - e^{-2\gamma t}} \right]. \quad (3.8)$$

La fonction de distribution (3.8) est la solution fondamentale de l'équation de Fokker-Planck. Elle vérifie en effet l'équation aux dérivées partielles :

$$\frac{\partial f(v, t)}{\partial t} = \frac{\partial [\gamma v f(v, t)]}{\partial v} + \frac{\partial^2 [\mathcal{D}f(v, t)]}{\partial v^2}, \quad (3.9)$$

où  $\mathcal{D} = \gamma kT/m$ , avec la condition initiale  $f(v, 0) = \delta(v - v_0)$ .

## Bibliographie

N.G. VAN KAMPEN, *Stochastic processes in physics and chemistry*, North-Holland, Amsterdam, second edition, 1992.

## Références

J.L. DOOB, The Brownian movement and stochastic equations, *Ann. Math.* **43**, 351 (1942) ; reproduit dans *Selected papers on noise and stochastic processes* (N. WAX Editor), Dover Publications, New York, 1954.

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.

# Chapitre 12

## Réponses linéaires. Corrélations à l'équilibre

*Ce chapitre constitue une introduction à la théorie de la réponse linéaire. Comme on le verra au chapitre suivant, cette théorie permet d'exprimer les propriétés de réponse des systèmes faiblement écartés de l'équilibre en termes des fonctions de corrélation à l'équilibre des variables dynamiques concernées. Dans une approche introductive, on se limite ici à présenter dans un cadre général, d'une part, les fonctions de réponse linéaire, et, d'autre part, les fonctions de corrélation à l'équilibre. On ne cherche pas, pour le moment, à établir explicitement le lien existant entre ces deux types de quantités.*

*Pour introduire les fonctions de réponse linéaire, on considère un système à l'équilibre en l'absence de champ extérieur, que l'on soumet à une perturbation créée par un champ appliqué. Lorsque la perturbation est suffisamment faible, son effet sur le système peut être convenablement décrit dans le cadre d'une approximation linéaire. La réponse du système à la perturbation est étudiée à l'aide de la fonction de réponse linéaire ou de sa transformée de Fourier, la susceptibilité généralisée. Ces quantités ne dépendent que des propriétés du système non perturbé. La fonction de réponse possède la propriété de causalité (un effet physique ne peut être antérieur à la cause qui le produit). Il en résulte des formules reliant entre elles la partie réelle et la partie imaginaire de la susceptibilité généralisée : ce sont les relations de Kramers-Kronig. Dans le cas de la réponse d'une grandeur à son propre champ conjugué, le taux de dissipation de l'énergie au sein du système perturbé est caractérisé par la partie imaginaire de la susceptibilité généralisée.*

*On définit ensuite les fonctions de corrélation de variables dynamiques à l'équilibre. On précise notamment la relation de Fourier entre les fonctions d'autocorrélation à l'équilibre et les facteurs de structure dynamiques (en termes desquels s'analysent les expériences de résonance et de diffusion inélastique de rayonnements ou de particules). Les principales propriétés des fonctions d'autocorrélation à l'équilibre sont passées en revue, un accent particulier étant mis sur la relation de l'équilibre détaillée vérifiée par les systèmes en équilibre canonique.*

## 1. Fonctions de réponse linéaire

### 1.1. Définition

On considère un système physique à l'équilibre thermodynamique en l'absence de champ extérieur. On le soumet à un champ extérieur  $a(t)$  supposé homogène, c'est-à-dire spatialement uniforme<sup>1</sup>. La perturbation correspondante est décrite par le hamiltonien :

$$H_1(t) = -a(t)A. \quad (1.1)$$

Le champ  $a(t)$  est donc couplé à une grandeur conjuguée  $A$ . Par exemple, dans le cas d'une perturbation par un champ électrique, la grandeur conjuguée du champ est la polarisation électrique<sup>2</sup>, tandis que, dans le cas d'une perturbation par un champ magnétique, la grandeur conjuguée du champ est l'aimantation<sup>3</sup>.

On s'intéresse à une grandeur  $B$ , dont la valeur moyenne à l'équilibre est  $\langle B \rangle$ . Dire que l'on cherche à connaître la réponse de  $B$  au champ  $a(t)$  signifie que l'on cherche à calculer à chaque instant la modification  $\delta\langle B(t) \rangle_a = \langle B(t) \rangle_a - \langle B \rangle$ , due au champ appliqué, de la valeur moyenne de  $B$ . Pour simplifier, on suppose que  $B$  est centrée, c'est-à-dire que  $\langle B \rangle = 0$ , 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  $B$  s'écrit sous la forme :

$$\langle B(t) \rangle_a = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\chi}_{BA}(t, t') a(t') dt', \quad (1.2)$$

où la quantité réelle  $\tilde{\chi}_{BA}(t, t')$  est une *fonction de réponse linéaire* ne dépendant que des propriétés du système non perturbé.

### 1.2. Propriétés générales

La fonction de réponse linéaire  $\tilde{\chi}_{BA}(t, t')$  est invariante par translation dans le temps et *causale*.

- *Invariance par translation dans le temps*

Le système non perturbé étant à l'équilibre, 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  $t - t'$ . Ainsi, la fonction de réponse possède la propriété

<sup>1</sup> Le cas d'un champ inhomogène sera traité au paragraphe 5.

<sup>2</sup> Voir le complément 12.B sur la polarisation d'un atome perturbé par un champ électrique et le complément 13.A sur la relaxation diélectrique.

<sup>3</sup> Voir le complément 13.B sur la résonance magnétique.

d'invariance par translation dans le temps<sup>4</sup>. La formule (1.2) a donc une structure de produit de convolution :

$$\langle B(t) \rangle_a = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\chi}_{BA}(t-t')a(t') dt'. \quad (1.3)$$

Si le champ est une impulsion en fonction delta ( $a(t) = a\delta(t)$ ), on a :

$$\langle B(t) \rangle_a = a\tilde{\chi}_{BA}(t). \quad (1.4)$$

La fonction de réponse  $\tilde{\chi}_{BA}(t)$  représente donc la *réponse impulsionnelle*<sup>5</sup>.

- *Caractère causal*

Le *principe de causalité* est un principe physique communément admis : tout effet physique est postérieur dans le temps à la cause qui l'a produit. Une modification du champ appliqué à l'instant  $t'$  ne peut donc 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, ce qui signifie qu'elle ne peut être non nulle que pour  $t > t'$ . La borne supérieure effective de l'intégrale au second membre des formules (1.2) et (1.3) est donc  $t$ , et non  $+\infty$ .

### 1.3. Réponse linéaire d'une grandeur à son champ conjugué

Nous nous limitons dans cette introduction à l'étude des propriétés de la réponse linéaire d'une grandeur  $A$  à son propre champ conjugué  $a(t)$ . Nous désignons simplement par  $\tilde{\chi}(t)$  (au lieu de  $\tilde{\chi}_{AA}(t)$ ) la fonction de réponse correspondante, que nous ne cherchons pas ici à calculer explicitement<sup>6</sup>.

## 2. Susceptibilités généralisées

### 2.1. Réponse linéaire à une perturbation harmonique

La réponse linéaire de  $A$  au champ harmonique  $a(t) = \Re(e^{-i\omega t})$  s'écrit :

$$\langle A(t) \rangle_a = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\chi}(t-t') \Re(ae^{-i\omega t'}) dt', \quad (2.1)$$

soit, la fonction de réponse étant réelle :

$$\langle A(t) \rangle_a = \Re \left[ \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\chi}(t-t')ae^{-i\omega t'} dt' \right]. \quad (2.2)$$

<sup>4</sup> 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, qui présentent des propriétés de *vieillessement* pouvant se traduire par la dépendance séparée de certaines fonctions de réponse  $\tilde{\chi}_{BA}(t, t')$  par rapport à chacun des deux arguments  $t$  et  $t'$ . Ces fonctions de réponse dépendent alors, non seulement de la différence des temps, mais aussi de l'âge du système, c'est-à-dire du temps écoulé depuis sa préparation (voir également à ce sujet le chapitre 14).

<sup>5</sup> On l'appelle encore *fonction de Green retardée*.

<sup>6</sup> La théorie générale de la réponse linéaire fera l'objet du chapitre 13. On y établira notamment les *formules de Kubo* permettant de calculer explicitement les fonctions de réponse linéaire en termes de fonctions de corrélation à l'équilibre des variables dynamiques concernées.

Comme l'argument de  $\tilde{\chi}(t - t')$  doit être positif, la borne supérieure de l'intégrale au second membre des équations (2.1) et (2.2) est en réalité  $t$ . Posant  $t - t' = \tau$ , on obtient :

$$\langle A(t) \rangle_a = \Re e \left[ a e^{-i\omega t} \int_0^\infty \tilde{\chi}(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau \right]. \quad (2.3)$$

À l'aide de la susceptibilité généralisée  $\chi(\omega)$ , définie comme la transformée de Fourier de la fonction causale  $\tilde{\chi}(t)$ , c'est-à-dire par la formule :

$$\chi(\omega) = \int_0^\infty \tilde{\chi}(t) e^{i\omega t} dt, \quad (2.4)$$

la formule (2.3) s'écrit :

$$\langle A(t) \rangle_a = \Re e \left[ a e^{-i\omega t} \chi(\omega) \right]. \quad (2.5)$$

En posant  $\chi(\omega) = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega)$ , on écrit la réponse  $\langle A(t) \rangle_a$  à un champ harmonique  $a(t) = a \cos \omega t$  d'amplitude  $a$  réelle sous la forme d'une somme de deux termes,

$$\langle A(t) \rangle_a = a [\chi'(\omega) \cos \omega t + \chi''(\omega) \sin \omega t], \quad (2.6)$$

dans laquelle  $a\chi'(\omega) \cos \omega t$  représente la *réponse en phase* et  $a\chi''(\omega) \sin \omega t$  la *réponse en quadrature*.

Plus généralement, la réponse  $\langle A(t) \rangle_a$  à un champ appliqué  $a(t)$  de transformée de Fourier  $a(\omega)$  a pour transformée de Fourier<sup>7</sup> :

$$\langle A(\omega) \rangle_a = a(\omega) \chi(\omega). \quad (2.7)$$

## 2.2. Définition de la susceptibilité généralisée $\chi(\omega)$

La définition (2.4) de la transformée de Fourier de  $\tilde{\chi}(t)$  peut poser problème. L'intégrale au second membre de l'équation (2.4) peut en effet ne pas converger : dans un tel cas, la susceptibilité généralisée n'existe pas en tant que fonction. Elle peut cependant être définie au sens des distributions, c'est-à-dire comme limite d'une suite de fonctions appropriée. Une telle limite peut par exemple être obtenue en considérant la suite de fonctions  $\chi(\omega + i\epsilon)$  définie par :

$$\chi(\omega + i\epsilon) = \int_0^\infty \tilde{\chi}(t) e^{i\omega t} e^{-\epsilon t} dt, \quad \epsilon > 0, \quad (2.8)$$

et en faisant tendre *in fine*  $\epsilon$  vers zéro. On pose alors :

$$\chi(\omega) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \chi(\omega + i\epsilon). \quad (2.9)$$

<sup>7</sup> Pour simplifier, nous gardons la même notation  $a(\cdot)$  pour le champ  $a(t)$  et sa transformée de Fourier  $a(\omega)$ , ainsi que la même notation  $A(\cdot)$  pour l'opérateur  $A(t)$  et sa transformée de Fourier  $A(\omega)$ .

La susceptibilité généralisée est ainsi définie comme la transformée de Fourier au sens des distributions de la fonction de réponse.

Il est utile d'introduire la fonction  $\chi(z)$  définie pour un argument complexe  $z$  de partie imaginaire positive comme la transformée de Fourier-Laplace de  $\tilde{\chi}(t)$  :

$$\chi(z) = \int_0^{\infty} \tilde{\chi}(t) e^{izt} dt, \quad \Im m z > 0. \quad (2.10)$$

La fonction  $\chi(z)$  est une fonction analytique de  $z$  dans le demi-plan complexe supérieur. On suppose dans la suite de ce chapitre<sup>8</sup> que  $\chi(z) \rightarrow 0$  lorsque  $z \rightarrow \infty$ . La susceptibilité généralisée  $\chi(\omega)$  est la limite de la fonction  $\chi(z)$  lorsque le point d'affixe  $z = \omega + i\epsilon$  situé dans le demi-plan complexe supérieur tend vers le point d'abscisse  $\omega$  situé sur l'axe réel.

### 2.3. Représentations spectrales de $\chi(z)$

La fonction de réponse étant réelle, la partie réelle (*resp.* imaginaire) de la susceptibilité est une fonction paire (*resp.* impaire) de  $\omega$ . Des formules (2.8) et (2.9) donnant  $\chi(\omega)$ , on déduit les expressions correspondantes de  $\chi'(\omega)$  et  $\chi''(\omega)$  :

$$\begin{cases} \chi'(\omega) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_0^{\infty} \tilde{\chi}(t) \cos \omega t e^{-\epsilon t} dt \\ \chi''(\omega) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_0^{\infty} \tilde{\chi}(t) \sin \omega t e^{-\epsilon t} dt. \end{cases} \quad (2.11)$$

La fonction  $\chi'(\omega)$  est la transformée de Fourier de la partie paire  $\tilde{\chi}_p(t) = \frac{1}{2}[\tilde{\chi}(t) + \tilde{\chi}(-t)]$  de  $\tilde{\chi}(t)$  et (à un facteur  $1/i$  près) la fonction  $\chi''(\omega)$  est la transformée de Fourier de sa partie impaire  $\tilde{\chi}_i(t) = \frac{1}{2}[\tilde{\chi}(t) - \tilde{\chi}(-t)]$ . Posant  $\tilde{\chi}_p(t) = \tilde{\chi}'(t)$  et  $\tilde{\chi}_i(t) = i\tilde{\chi}''(t)$ , on a  $\chi'(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\chi}'(t) e^{i\omega t} dt$  et  $\chi''(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\chi}''(t) e^{i\omega t} dt$ .

- Représentation spectrale de  $\chi(z)$  en termes de  $\chi''(\omega)$

On peut représenter  $\tilde{\chi}(t)$  à l'aide de sa partie impaire, en écrivant :

$$\tilde{\chi}(t) = 2\Theta(t)\tilde{\chi}_i(t) = 2i\Theta(t)\tilde{\chi}''(t), \quad (2.12)$$

où  $\Theta(t)$  désigne la fonction de Heaviside. Revenant alors à la formule (2.10) valable pour  $\Im m z > 0$ , on peut écrire :

$$\chi(z) = 2i \int_0^{\infty} dt e^{izt} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \chi''(\omega) e^{-i\omega t}, \quad \Im m z > 0. \quad (2.13)$$

<sup>8</sup> Des précisions sur le comportement de  $\chi(z)$  lorsque  $z \rightarrow \infty$  sont données en appendice à la fin de ce chapitre.

L'intégration sur  $t$  conduit à la *représentation spectrale* de  $\chi(z)$  en termes de  $\chi''(\omega)$  :

$$\chi(z) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''(\omega)}{\omega - z} d\omega. \quad (2.14)$$

La formule (2.14) fait apparaître que la fonction  $\chi(z)$  n'a de singularités que sur l'axe réel. C'est donc une fonction analytique de  $z$  dans le demi-plan complexe supérieur<sup>9</sup>.

- *Représentation spectrale de  $\chi(z)$  en termes de  $\chi'(\omega)$*

On peut également représenter  $\tilde{\chi}(t)$  à l'aide de sa partie paire :

$$\tilde{\chi}(t) = 2\Theta(t)\tilde{\chi}_p(t) = 2\Theta(t)\tilde{\chi}'(t). \quad (2.15)$$

On obtient, en procédant comme ci-dessus, une représentation spectrale de  $\chi(z)$  en termes de  $\chi'(\omega)$  :

$$\chi(z) = \frac{1}{i\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi'(\omega)}{\omega - z} d\omega. \quad (2.16)$$

La représentation (2.16) est équivalente à la représentation (2.14). Cette dernière est toutefois plus fréquemment utilisée, car  $\chi''(\omega)$  est une quantité souvent plus facile à mesurer que  $\chi'(\omega)$ , et directement reliée à la dissipation d'énergie au sein du système<sup>10</sup>.

### 3. Relations de Kramers-Kronig

Les *relations de Kramers-Kronig* sont des transformations intégrales reliant la partie réelle et la partie imaginaire de toute susceptibilité généralisée. Elles ont été établies en 1926 et 1927 par H.A. Kramers et R. Kronig. Leur existence repose sur le fait que la fonction de réponse  $\tilde{\chi}(t)$  est causale, et que, par conséquent, la fonction  $\chi(z)$  définie par l'intégrale de Fourier-Laplace (2.10) est une fonction analytique de  $z$  dans le demi-plan complexe supérieur. Cette propriété découle de la seule causalité et ne dépend pas de la forme spécifique de  $\tilde{\chi}(t)$ . C'est pourquoi il est possible, dès à présent (sans disposer d'expressions explicites de  $\tilde{\chi}(t)$  ou de  $\chi(\omega)$ ), de démontrer les relations de Kramers-Kronig. Nous déduirons directement<sup>11</sup> ces relations des représentations spectrales (2.14) et (2.16) de  $\chi(z)$ .

<sup>9</sup> La représentation spectrale (2.14) peut être utilisée pour définir  $\chi(z)$  en tout point d'affixe  $z$  situé en dehors de l'axe réel. Elle définit une fonction analytique de  $z$  dans le demi-plan complexe supérieur ou dans le demi-plan complexe inférieur (voir le chapitre 13). Il n'en est pas de même de la définition intégrale (2.10), valable seulement pour  $\Im m z > 0$ .

<sup>10</sup> Voir le paragraphe 4.

<sup>11</sup> Il existe une autre manière, très couramment utilisée, d'établir les relations de Kramers-Kronig. Nous la présentons en appendice à la fin de ce chapitre.

En écrivant ces représentations pour  $z = \omega + i\epsilon$  ( $\epsilon > 0$ ), on obtient les formules :

$$\chi(\omega + i\epsilon) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''(\omega')}{\omega' - (\omega + i\epsilon)} d\omega' \quad (3.1)$$

et :

$$\chi(\omega + i\epsilon) = \frac{1}{i\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi'(\omega')}{\omega' - (\omega + i\epsilon)} d\omega'. \quad (3.2)$$

En passant à la limite  $\epsilon \rightarrow 0^+$ , dans laquelle  $\chi(\omega + i\epsilon)$  tend vers  $\chi(\omega) = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega)$ , on obtient<sup>12</sup> à partir des formules (3.1) et (3.2) les relations de Kramers-Kronig :

$$\left\{ \begin{array}{l} \chi'(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{vp} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \\ \chi''(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{vp} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi'(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega'. \end{array} \right. \quad (3.3)$$

Les formules (3.3) sont une conséquence directe du principe de causalité.

Ainsi, les parties réelle et imaginaire de  $\chi(\omega)$  ne sont pas indépendantes l'une de l'autre, mais reliées par une transformation intégrale :  $\chi''(\omega)$  est la *transformée de Hilbert* de  $\chi'(\omega)$ , et  $\chi'(\omega)$  est la *transformée de Hilbert inverse*<sup>13</sup> de  $\chi''(\omega)$ . La connaissance, soit de  $\chi'(\omega)$ , soit de  $\chi''(\omega)$ , suffit donc à déterminer complètement la susceptibilité généralisée. Le plus souvent, on mesure  $\chi''(\omega)$  (par exemple dans une expérience d'absorption). Si les mesures de  $\chi''(\omega)$  sont effectuées sur un domaine de fréquences angulaires suffisamment étendu, les relations de Kramers-Kronig permettent d'en déduire  $\chi'(\omega)$ .

## 4. Dissipation

La puissance instantanée absorbée par le système soumis au champ  $a(t)$  est :

$$\frac{dW}{dt} = a(t) \frac{d\langle A(t) \rangle_a}{dt}. \quad (4.1)$$

La réponse linéaire  $\langle A(t) \rangle_a$  au champ harmonique  $a(t) = a \cos \omega t$  est donnée par la formule (2.5). La puissance instantanée absorbée correspondante est

<sup>12</sup> On utilise la relation :

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{x + i\epsilon} = \text{vp} \frac{1}{x} - i\pi\delta(x),$$

où le symbole vp désigne la valeur principale de Cauchy.

<sup>13</sup> Transformation de Hilbert et transformation de Hilbert inverse sont identiques au signe près.

donc :

$$\frac{dW}{dt} = a^2 \omega \cos \omega t [-\chi'(\omega) \sin \omega t + \chi''(\omega) \cos \omega t]. \quad (4.2)$$

La puissance moyenne absorbée sur une période (ou sur un nombre entier de périodes) est donnée par la formule :

$$\boxed{\frac{\overline{dW}}{dt} = \frac{1}{2} a^2 \omega \chi''(\omega).} \quad (4.3)$$

Le taux moyen d'absorption d'énergie dans le système est donc relié à la partie imaginaire de la susceptibilité généralisée. L'énergie fournie par le champ extérieur est finalement dissipée de manière irréversible au sein du système, c'est-à-dire transformée en chaleur<sup>14</sup>. Pour cette raison,  $\chi''(\omega)$  est appelée *partie dissipative* de la susceptibilité généralisée.

À l'équilibre thermodynamique, la puissance moyenne dissipée est positive<sup>15</sup>. Il en résulte que la quantité  $\omega \chi''(\omega)$  est positive.

## 5. Phénomènes non uniformes

### 5.1. Fonctions de réponse linéaire

On considère toujours ici un système physique à l'équilibre thermodynamique en l'absence de champ extérieur. On le soumet à un champ extérieur non homogène  $a(\mathbf{r}, t)$ . Le hamiltonien de perturbation peut en principe s'écrire sous une forme généralisant le hamiltonien (1.1) du cas homogène :

$$H_1(t) = - \int d\mathbf{r} a(\mathbf{r}, t) A(\mathbf{r}). \quad (5.1)$$

Dans la formule (5.1),  $A(\mathbf{r})$  est la grandeur conjuguée du champ  $a(\mathbf{r}, t)$ , et l'intégration s'effectue sur tout le volume du système. Dans certains cas toutefois, le hamiltonien de perturbation fait intervenir plus naturellement le potentiel dont dérive le champ appliqué. Prenons l'exemple d'un système d'électrons perturbé par un champ électrique non uniforme  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\nabla \phi(\mathbf{r}, t)$ . Le hamiltonien de perturbation est  $H_1(t) = \int d\mathbf{r} \phi(\mathbf{r}, t) \rho(\mathbf{r})$ , où  $\rho(\mathbf{r}) = e \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$  est la densité de charges au point  $\mathbf{r}$  ( $e$  désigne la charge de l'électron et les  $\{\mathbf{r}_i\}$  sont les opérateurs position des différents électrons). La densité de charges  $\rho(\mathbf{r})$  est donc couplée au potentiel  $\phi(\mathbf{r}, t)$ .

<sup>14</sup> Un exemple en est donné par un oscillateur harmonique amorti par frottement visqueux (voir le complément 12.A). Dans ce cas, l'énergie fournie par le champ est transférée aux degrés de liberté incohérents du fluide amortissant l'oscillateur.

<sup>15</sup> Cette propriété sera démontrée au chapitre 14 à partir de l'expression microscopique de la puissance moyenne dissipée.

Dans un cas inhomogène, 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, de la valeur moyenne de  $B(\mathbf{r})$ . Nous supposons que la grandeur  $B(\mathbf{r})$  est centrée. Dans le domaine linéaire, sa moyenne hors d'équilibre s'écrit :

$$\langle B(\mathbf{r}, t) \rangle_a = \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\chi}_{BA}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') a(\mathbf{r}', t') dt'. \quad (5.2)$$

La quantité réelle  $\tilde{\chi}_{BA}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t')$  est une fonction de réponse linéaire non locale. L'intégration spatiale au second membre de la formule (5.2) s'effectue sur tout le volume du système.

La fonction de réponse linéaire est invariante par translation dans le temps et causale (comme dans le cas homogène). Par ailleurs, si le système non perturbé est invariant par translation dans l'espace, ce que nous supposons dans la suite de ce paragraphe, 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 ici à l'étude de la réponse linéaire d'une grandeur  $A(\mathbf{r})$  à son propre champ conjugué  $a(\mathbf{r}, t)$ , en désignant simplement par  $\tilde{\chi}(\mathbf{r}, t)$  la fonction de réponse correspondante.

## 5.2. Susceptibilités généralisées

La réponse linéaire de la grandeur  $A(\mathbf{r})$  au champ harmonique  $a(\mathbf{r}, t) = \Re e[ae^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}]$  s'écrit :

$$\langle A(\mathbf{r}, t) \rangle_a = \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\chi}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \Re e[ae^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}'-\omega t')}] dt', \quad (5.3)$$

soit encore :

$$\langle A(\mathbf{r}, t) \rangle_a = \Re e \left[ \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\chi}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') ae^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}'-\omega t')} dt' \right]. \quad (5.4)$$

Posant  $t - t' = \tau$  et  $\mathbf{r} - \mathbf{r}' = \boldsymbol{\rho}$ , on obtient :

$$\langle A(\mathbf{r}, t) \rangle_a = \Re e \left[ ae^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} \int d\boldsymbol{\rho} e^{-i\mathbf{q}\cdot\boldsymbol{\rho}} \int_0^{\infty} \tilde{\chi}(\boldsymbol{\rho}, \tau) e^{i\omega\tau} d\tau \right]. \quad (5.5)$$

À l'aide de la susceptibilité généralisée  $\chi(\mathbf{q}, \omega)$ , définie comme la transformée de Fourier spatiale et temporelle<sup>16</sup> de  $\tilde{\chi}(\mathbf{r}, t)$ , c'est-à-dire par la formule :

$$\chi(\mathbf{q}, \omega) = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_0^{\infty} \tilde{\chi}(\mathbf{r}, t) e^{i\omega t} e^{-\epsilon t} dt, \quad (5.6)$$

<sup>16</sup> En raison du principe de causalité, les variables de temps et d'espace ne jouent 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 (dite de Fourier) temporelle est en fait une transformée de Fourier-Laplace (qui doit être prise au sens des distributions).

la formule (5.5) s'écrit :

$$\langle A(\mathbf{r}, t) \rangle_a = \Re \left[ a e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \chi(\mathbf{q}, \omega) \right]. \quad (5.7)$$

Plus généralement, la réponse  $\langle A(\mathbf{r}, t) \rangle_a$  à un champ appliqué  $a(\mathbf{r}, t)$  de transformée de Fourier  $a(\mathbf{q}, \omega)$  a pour transformée de Fourier spatiale et temporelle :

$$\langle A(\mathbf{q}, \omega) \rangle_a = a(\mathbf{q}, \omega) \chi(\mathbf{q}, \omega). \quad (5.8)$$

L'étude de la susceptibilité généralisée  $\chi(\mathbf{q}, \omega)$  à vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  donné s'effectue de manière analogue à celle de  $\chi(\omega)$ . En utilisant des notations généralisant celles du cas homogène, on peut notamment écrire la représentation spectrale<sup>17</sup> :

$$\chi(\mathbf{q}, z) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''(\mathbf{q}, \omega)}{\omega - z} d\omega, \quad (5.9)$$

ainsi que des relations de Kramers-Kronig entre  $\chi'(\mathbf{q}, \omega)$  et  $\chi''(\mathbf{q}, \omega)$ .

Par ailleurs, la fonction de réponse étant réelle, on a les propriétés :

$$\begin{cases} \chi'(\mathbf{q}, \omega) = \chi'(-\mathbf{q}, -\omega) \\ \chi''(\mathbf{q}, \omega) = -\chi''(-\mathbf{q}, -\omega). \end{cases} \quad (5.10)$$

## 6. Fonctions de corrélation à l'équilibre

Les propriétés dynamiques des systèmes en équilibre thermodynamique s'expriment à l'aide de *fonctions de corrélation* à l'équilibre. Ces fonctions sont les quantités appropriées à l'interprétation des données de plusieurs techniques expérimentales importantes, notamment en physique 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 (ondes acoustiques, lumière, rayons X...), ou de particules neutres ou chargées (neutrons, électrons...).

Nous allons dans la suite de ce chapitre introduire les fonctions de corrélation à l'équilibre et étudier leurs principales propriétés, en traitant directement le cas non uniforme.

<sup>17</sup> Comme dans le cas uniforme, cette représentation spectrale peut être étendue à tout point d'affixe  $z$  situé en dehors de l'axe réel.

### 6.1. Définition

Le système en équilibre est décrit par un hamiltonien  $H_0$  indépendant du temps. À chaque grandeur physique du système est associée une variable dynamique ou observable  $A(\mathbf{r})$  pouvant dépendre du point  $\mathbf{r}$  de l'espace. Un exemple d'une telle observable est la densité de particules  $n(\mathbf{r}) = \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ .

En mécanique classique, une variable dynamique  $A(\mathbf{r}, t)$  est une fonction des coordonnées et des impulsions généralisées, qui évoluent en suivant les équations de Hamilton gouvernées par  $H_0$ . En mécanique quantique, on associe à une observable un opérateur hermitique  $A(\mathbf{r}, t) = e^{iH_0 t/\hbar} A(\mathbf{r}) e^{-iH_0 t/\hbar}$ , qui évolue selon l'équation de Heisenberg :

$$i\hbar \frac{dA(\mathbf{r}, t)}{dt} = [A(\mathbf{r}, t), H_0]. \quad (6.1)$$

Considérons deux opérateurs classiques<sup>18</sup> (variables dynamiques)  $A_i(\mathbf{r}, t)$  et  $A_j(\mathbf{r}, t)$ , supposés centrés pour simplifier. Leur fonction de corrélation à l'équilibre est définie par la formule :

$$\tilde{C}_{A_i A_j}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') = \langle A_i(\mathbf{r}, t) A_j(\mathbf{r}', t') \rangle, \quad (6.2)$$

où le symbole  $\langle \dots \rangle$  désigne la moyenne à l'équilibre thermodynamique. Lorsque  $A_i = A_j = A$ , la quantité :

$$\tilde{C}_{AA}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') = \langle A(\mathbf{r}, t) A(\mathbf{r}', t') \rangle \quad (6.3)$$

est la *fonction d'autocorrélation* de l'opérateur  $A(\mathbf{r}, t)$ .

Pour un système invariant par translation dans l'espace (par exemple un fluide homogène), la fonction de corrélation à l'équilibre de deux opérateurs  $A_i$  et  $A_j$  ne dépend que d'une variable spatiale et d'une variable temporelle. On la désigne par  $\tilde{C}_{A_i A_j}(\mathbf{r}, t)$ .

<sup>18</sup> Dans le cas quantique, à cause de la non-commutation des opérateurs, il existe plusieurs définitions, non équivalentes, de la fonction de corrélation de deux opérateurs  $A_i(\mathbf{r}, t)$  et  $A_j(\mathbf{r}, t)$ . Il en est même ainsi avec la fonction d'autocorrélation d'un opérateur  $A(\mathbf{r}, t)$ , car  $A(\mathbf{r}, t)$  ne commute pas en général avec  $A(\mathbf{r}', t')$ . On utilise notamment la *fonction de corrélation symétrique*  $\tilde{S}_{A_i A_j}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} \langle A_i(\mathbf{r}, t) A_j + A_j A_i(\mathbf{r}, t) \rangle$ , ainsi que, pour un système en équilibre canonique, la *fonction de corrélation canonique* de Kubo  $\tilde{K}_{A_i A_j}(\mathbf{r}, t) = \beta^{-1} \int_0^\beta \langle e^{\lambda H_0} A_j e^{-\lambda H_0} A_i(\mathbf{r}, t) \rangle d\lambda$ , où  $\beta = (kT)^{-1}$ . Dans la limite classique,  $\tilde{S}_{A_i A_j}(\mathbf{r}, t)$  et  $\tilde{K}_{A_i A_j}(\mathbf{r}, t)$  se réduisent toutes les deux à  $\tilde{C}_{A_i A_j}(\mathbf{r}, t)$  (voir le chapitre 14). Dans la présente discussion, nous utilisons dans tous les cas la notation  $\tilde{C}$  pour la fonction de corrélation (dans le cas quantique, il s'agit en fait, soit de  $\tilde{S}$ , soit de  $\tilde{K}$ ).

### 6.2. Spectre de puissance d'un opérateur. Généralisation du théorème de Wiener-Khintchine

Soit un opérateur centré  $A(\mathbf{r}, t)$ . Pour définir son spectre de puissance, on introduit tout d'abord la transformée de Fourier temporelle<sup>19</sup> de  $A(\mathbf{r}, t)$  :

$$A(\mathbf{r}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} A(\mathbf{r}, t) e^{i\omega t} dt. \quad (6.4)$$

Inversement, on a :

$$A(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} A(\mathbf{r}, \omega) e^{-i\omega t} d\omega. \quad (6.5)$$

En utilisant le fait que la fonction d'autocorrélation  $\tilde{C}_{AA}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t')$  ne dépend pas séparément de  $t$  et de  $t'$ , mais seulement de la différence  $t - t'$ , on montre que :

$$\langle A(\mathbf{r}, \omega) A(\mathbf{r}', \omega') \rangle = 2\pi \delta(\omega + \omega') C_{AA}(\mathbf{r}, \omega; \mathbf{r}'). \quad (6.6)$$

Dans la formule (6.6),  $C_{AA}(\mathbf{r}, \omega; \mathbf{r}')$  désigne la transformée de Fourier temporelle de  $\tilde{C}_{AA}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', 0)$ , définie par<sup>20</sup> :

$$C_{AA}(\mathbf{r}, \omega; \mathbf{r}') = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{C}_{AA}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', 0) e^{i\omega t} dt. \quad (6.7)$$

La fonction  $C_{AA}(\mathbf{r}, \omega; \mathbf{r}')$  est appelée *spectre de puissance* ou *densité spectrale des fluctuations*<sup>21</sup> de  $A(\mathbf{r}, t)$ . La formule (6.7) constitue la généralisation du théorème de Wiener-Khintchine à une variable dynamique (cas classique) ou à une observable (cas quantique).

### 6.3. Cas d'un milieu homogène : transformée de Fourier spatiale et temporelle de la fonction de corrélation de deux opérateurs

On considère ici un milieu homogène. Pour calculer la transformée de Fourier spatiale de la fonction de corrélation  $\tilde{C}_{A_i A_j}(\mathbf{r}, t)$ , on utilise tout d'abord la propriété d'invariance par translation dans l'espace pour réécrire  $\tilde{C}_{A_i A_j}(\mathbf{r}, t)$  sous la forme suivante :

$$\tilde{C}_{A_i A_j}(\mathbf{r}, t) = \langle A_i(\mathbf{r} + \mathbf{r}', t) A_j(\mathbf{r}', 0) \rangle. \quad (6.8)$$

<sup>19</sup> Pour simplifier, nous gardons la même notation  $A(\mathbf{r}, \cdot)$  pour l'opérateur  $A(\mathbf{r}, t)$  et sa transformée de Fourier temporelle  $A(\mathbf{r}, \omega)$ .

<sup>20</sup> À la différence des fonctions de réponse, les fonctions de corrélation ne sont pas des fonctions causales. La transformée de Fourier temporelle intervenant dans la définition (6.7) est donc une vraie transformée de Fourier et non une transformée de Fourier-Laplace.

<sup>21</sup> Il reste à démontrer que cette quantité est effectivement positive. Cette propriété, qui découle du théorème de fluctuation-dissipation, sera établie au chapitre 14.

On calcule alors sa transformée de Fourier en introduisant l'intégration supplémentaire  $V^{-1} \int d\mathbf{r}' = 1$  ( $V$  désigne le volume du système). On obtient ainsi :

$$\int \tilde{C}_{A_i A_j}(\mathbf{r}, t) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} = \frac{1}{V} \langle A_i(\mathbf{q}, t) A_j(-\mathbf{q}, 0) \rangle. \quad (6.9)$$

Dans la formule (6.9), on a défini la transformée spatiale<sup>22</sup> d'un opérateur  $A(\mathbf{r}, t)$  par :

$$A(\mathbf{q}, t) = \int A(\mathbf{r}, t) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}. \quad (6.10)$$

La transformée de Fourier spatiale et temporelle  $C_{A_i A_j}(\mathbf{q}, \omega)$  de la fonction de corrélation des opérateurs  $A_i(\mathbf{r}, t)$  et  $A_j(\mathbf{r}, t)$  est définie par :

$$C_{A_i A_j}(\mathbf{q}, \omega) = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \tilde{C}_{A_i A_j}(\mathbf{r}, t). \quad (6.11)$$

En utilisant la formule (6.9), on obtient la relation (valable dans un milieu invariant par translation) :

$$C_{A_i A_j}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{V} \int_{-\infty}^{\infty} \langle A_i(\mathbf{q}, t) A_j(-\mathbf{q}, 0) \rangle e^{i\omega t} dt. \quad (6.12)$$

#### 6.4. Facteur de structure dynamique

On considère un processus de diffusion inélastique au cours duquel, sous l'effet de l'interaction avec un rayonnement, un système à l'équilibre effectue une transition d'un état initial  $|\lambda\rangle$  à un état final  $|\lambda'\rangle$ . L'énergie correspondante passe de  $\epsilon_\lambda$  à  $\epsilon_{\lambda'}$ , tandis que l'énergie du rayonnement passe de  $E$  à  $E'$ . La conservation de l'énergie globale exige que  $E + \epsilon_\lambda = E' + \epsilon_{\lambda'}$ . L'énergie perdue par le rayonnement est désignée par  $\hbar\omega$  ( $\hbar\omega = E - E' = \epsilon_{\lambda'} - \epsilon_\lambda$ ). On associe à l'interaction du rayonnement avec le système un opérateur centré  $A(\mathbf{r})$ . Par exemple, dans le cas de la diffusion de la lumière par un fluide en équilibre<sup>23</sup>, le rayonnement est diffusé par les fluctuations de densité, et l'opérateur  $A(\mathbf{r})$  est proportionnel à la fluctuation  $\delta n(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}) - \langle n \rangle$ .

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 diffusion, est considéré comme étant un état d'onde plane<sup>24</sup>  $|\mathbf{k}'\rangle$ . L'élément de matrice de l'opérateur

<sup>22</sup> Nous gardons la même notation  $A(\cdot, t)$  pour l'opérateur  $A(\mathbf{r}, t)$  et sa transformée de Fourier spatiale  $A(\mathbf{q}, t)$ .

<sup>23</sup> Voir le complément 16.B.

<sup>24</sup> 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 potentiel d'interaction  $A(\mathbf{r})$  par un pseudopotentiel approprié.

d'interaction entre les états  $|\mathbf{k}\rangle$  et  $|\mathbf{k}'\rangle$  est  $\langle \mathbf{k}' | A(\mathbf{r}) | \mathbf{k} \rangle = \int e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} A(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}$  : il est donc identique à la composante de Fourier  $A(-\mathbf{q})$  de l'opérateur  $A(\mathbf{r})$  (on a posé  $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$ ). 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 :

$$W_{(\mathbf{k}', \lambda'), (\mathbf{k}, \lambda)} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \lambda' | A(-\mathbf{q}) | \lambda \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + \epsilon_\lambda - \epsilon_{\lambda'}). \quad (6.13)$$

La probabilité par unité de temps  $W_{\mathbf{k}', \mathbf{k}}$  du processus  $|\mathbf{k}\rangle \rightarrow |\mathbf{k}'\rangle$  est obtenue en pondérant  $W_{(\mathbf{k}', \lambda'), (\mathbf{k}, \lambda)}$  par la probabilité moyenne d'occupation  $p_\lambda$  de l'état initial du système à l'équilibre, et en sommant sur tous les états initiaux et tous les états finals du système :

$$W_{\mathbf{k}', \mathbf{k}} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\lambda, \lambda'} p_\lambda |\langle \lambda' | A(-\mathbf{q}) | \lambda \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + \epsilon_\lambda - \epsilon_{\lambda'}). \quad (6.14)$$

On associe à  $W_{\mathbf{k}', \mathbf{k}}$  la fonction de diffusion  $S(\mathbf{q}, \omega) = \hbar^2 W_{\mathbf{k}', \mathbf{k}}$  :

$$S(\mathbf{q}, \omega) = 2\pi \sum_{\lambda, \lambda'} p_\lambda |\langle \lambda' | A(-\mathbf{q}) | \lambda \rangle|^2 \delta\left(\omega + \frac{\epsilon_\lambda - \epsilon_{\lambda'}}{\hbar}\right). \quad (6.15)$$

Dans le cas où  $A(\mathbf{r})$  est la densité de particules  $n(\mathbf{r})$ , la fonction de diffusion  $S(\mathbf{q}, \omega)$  est aussi désignée sous le nom de *facteur de structure dynamique*. C'est cette dénomination que nous adopterons de façon générale dans la suite de ce chapitre.

En introduisant dans la formule (6.15) la représentation de Fourier de la fonction delta,  $\delta(\omega) = (2\pi)^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} dt$ , on peut montrer que  $S(\mathbf{q}, \omega)$  s'exprime à l'aide d'une fonction d'autocorrélation. Comme l'opérateur  $A(\mathbf{r})$  est hermitique, on a en effet :

$$\langle \lambda' | A(-\mathbf{q}) | \lambda \rangle^* = \langle \lambda | A(\mathbf{q}) | \lambda' \rangle. \quad (6.16)$$

On en déduit :

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{\lambda, \lambda'} p_\lambda \langle \lambda | e^{i\epsilon_\lambda t/\hbar} A(\mathbf{q}) e^{-i\epsilon_{\lambda'} t/\hbar} | \lambda' \rangle \langle \lambda' | A(-\mathbf{q}) | \lambda \rangle e^{i\omega t} dt, \quad (6.17)$$

soit :

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \langle A(\mathbf{q}, t) A(-\mathbf{q}, 0) \rangle e^{i\omega t} dt. \quad (6.18)$$

L'équation (6.18) montre que le facteur de structure dynamique<sup>25</sup> est la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation  $\langle A(\mathbf{q}, t)A(-\mathbf{q}, 0) \rangle$ . Cette propriété a été démontrée par L. van Hove en 1954.

Dans le cas particulier d'un milieu invariant par translation, on en déduit, en comparant la formule (6.18) avec la formule (6.12) écrite pour  $A_i = A_j = A$  :

$$S(\mathbf{q}, \omega) = VC_{AA}(\mathbf{q}, \omega). \quad (6.19)$$

Il est alors possible de déduire du facteur de structure dynamique la fonction d'autocorrélation  $\tilde{C}_{AA}(\mathbf{r}, t)$ .

## 7. Propriétés des fonctions d'autocorrélation à l'équilibre

Nous allons passer en revue quelques propriétés générales des fonctions d'autocorrélation à l'équilibre  $\langle A(\mathbf{q}, t)A(-\mathbf{q}, 0) \rangle$  relatives à un opérateur centré  $A(\mathbf{r}, t)$ , et de leurs transformées de Fourier  $S(\mathbf{q}, \omega)$ . Nous nous placerons dans le cadre quantique, le passage à la limite classique pouvant être effectué si nécessaire.

### 7.1. Stationnarité

Les fonctions de corrélation à l'équilibre ne dépendent que de la différence de leurs deux arguments temporels. On a par conséquent l'égalité :

$$\langle A(\mathbf{q}, t)A(-\mathbf{q}, 0) \rangle = \langle A(\mathbf{q}, t + t_0)A(-\mathbf{q}, t_0) \rangle, \quad (7.1)$$

l'instant  $t_0$  étant arbitraire. Choisisant  $t_0 = -t$  on obtient notamment :

$$\langle A(\mathbf{q}, t)A(-\mathbf{q}, 0) \rangle = \langle A(\mathbf{q}, 0)A(-\mathbf{q}, -t) \rangle. \quad (7.2)$$

### 7.2. Dérivation par rapport au temps

On a la relation :

$$\langle \dot{A}(\mathbf{q}, 0)A(-\mathbf{q}, t) \rangle = -\langle A(\mathbf{q}, 0)\dot{A}(-\mathbf{q}, t) \rangle. \quad (7.3)$$

<sup>25</sup> Des exemples simples de facteurs de structure dynamiques sont présentés dans le complément 12.C. Le facteur de structure dynamique dans un fluide sera étudié dans le complément 16.B.

Pour démontrer la formule (7.3), on peut par exemple<sup>26</sup> dériver la formule (7.1) par rapport à  $t_0$  :

$$\left\langle \frac{\partial A(\mathbf{q}, t + t_0)}{\partial t_0} A(-\mathbf{q}, t_0) \right\rangle + \left\langle A(\mathbf{q}, t + t_0) \frac{\partial A(-\mathbf{q}, t_0)}{\partial t_0} \right\rangle = 0. \quad (7.4)$$

En faisant  $t_0 = 0$  dans l'équation (7.4), on vérifie tout d'abord la propriété :

$$\langle \dot{A}(\mathbf{q}, t) A(-\mathbf{q}, 0) \rangle = -\langle A(\mathbf{q}, t) \dot{A}(-\mathbf{q}, 0) \rangle, \quad (7.5)$$

puis, en translatant tous les temps de  $-t$  et en changeant ensuite  $t$  en  $-t$ , la formule (7.3).

### 7.3. Conjugaison complexe

On a la propriété :

$$\langle A(\mathbf{q}, t) A(-\mathbf{q}, 0) \rangle^* = \langle A(\mathbf{q}, 0) A(-\mathbf{q}, t) \rangle. \quad (7.6)$$

Pour démontrer l'égalité (7.6), on explicite la définition des moyennes à l'équilibre. L'égalité (7.6) s'écrit ainsi :

$$\begin{aligned} & \left( \text{Tr} [\rho_0 e^{iH_0 t/\hbar} A(\mathbf{q}, 0) e^{-iH_0 t/\hbar} A(-\mathbf{q}, 0)] \right)^* \\ &= \text{Tr} [\rho_0 A(\mathbf{q}, 0) e^{iH_0 t/\hbar} A(-\mathbf{q}, 0) e^{-iH_0 t/\hbar}], \end{aligned} \quad (7.7)$$

où  $\rho_0$  désigne l'opérateur densité à l'équilibre. En utilisant la propriété de conjugaison complexe  $[\text{Tr}(AB)]^* = \text{Tr}(B^\dagger A^\dagger)$  ainsi que l'invariance de la trace par permutation circulaire des opérateurs, on vérifie les formules (7.7) et (7.6).

### 7.4. Caractère réel de la fonction $S(\mathbf{q}, \omega)$

Les formules (7.2) et (7.6) permettent de démontrer que  $S(\mathbf{q}, \omega)$  est une quantité réelle.

On a, en effet, en prenant le complexe conjugué de la formule de définition (6.18), et en utilisant la formule de conjugaison complexe (7.6),

$$S^*(\mathbf{q}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \langle A(\mathbf{q}, 0) A(-\mathbf{q}, t) \rangle e^{-i\omega t} dt, \quad (7.8)$$

<sup>26</sup> On peut également démontrer la formule (7.3) en écrivant les équations de Heisenberg relatives aux opérateurs  $A(\mathbf{q}, t)$  et  $A(-\mathbf{q}, t)$ , c'est-à-dire  $i\hbar \dot{A}(\mathbf{q}, t) = [A(\mathbf{q}, t), H_0]$  et  $i\hbar \dot{A}(-\mathbf{q}, t) = [A(-\mathbf{q}, t), H_0]$ , et en utilisant l'invariance de la trace par permutation circulaire des opérateurs (et aussi le fait que l'opérateur densité à l'équilibre est une fonction de  $H_0$ ).

soit encore, en changeant  $t$  en  $-t$  dans l'intégrale au second membre de l'équation (7.8) :

$$S^*(\mathbf{q}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \langle A(\mathbf{q}, 0)A(-\mathbf{q}, -t) \rangle e^{i\omega t} dt. \quad (7.9)$$

En utilisant la propriété de stationnarité (7.2), on vérifie que  $S^*(\mathbf{q}, \omega) = S(\mathbf{q}, \omega)$ .

### 7.5. Propriétés spécifiques des fonctions d'autocorrélation classiques

Les fonctions d'autocorrélation  $\langle A(\mathbf{q}, t)A(-\mathbf{q}, 0) \rangle$  sont en général des quantités complexes. C'est seulement pour les systèmes classiques possédant une symétrie d'inversion (c'est-à-dire invariants par la transformation  $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ ) que les fonctions d'autocorrélation  $\langle A(\mathbf{q}, t)A(-\mathbf{q}, 0) \rangle$  sont réelles. Ce sont alors des fonctions paires du temps.

### 7.6. Condition de Kubo-Martin-Schwinger

Les fonctions de corrélation à l'équilibre canonique vérifient la *condition de Kubo-Martin-Schwinger* :

$$\langle A(\mathbf{q}, 0)A(-\mathbf{q}, t) \rangle = \langle A(-\mathbf{q}, t - i\hbar\beta)A(\mathbf{q}, 0) \rangle. \quad (7.10)$$

Pour démontrer la formule (7.10), on explicite la définition des moyennes à l'équilibre et l'on utilise explicitement la forme  $\rho_0 = Z^{-1}e^{-\beta H_0}$  de l'opérateur densité canonique ( $Z = \text{Tr} e^{-\beta H_0}$  désigne la fonction de partition). Le premier membre de l'égalité (7.10) s'écrit :

$$\frac{1}{Z} \text{Tr} [e^{-\beta H_0} A(\mathbf{q}, 0) e^{iH_0 t/\hbar} A(-\mathbf{q}, 0) e^{-iH_0 t/\hbar}], \quad (7.11)$$

soit, en effectuant des permutations circulaires d'opérateurs sous la trace,

$$\frac{1}{Z} \text{Tr} [e^{iH_0 t/\hbar} A(-\mathbf{q}, 0) e^{-iH_0(t-i\hbar\beta)/\hbar} A(\mathbf{q}, 0)], \quad (7.12)$$

ou encore :

$$\frac{1}{Z} \text{Tr} [e^{-\beta H_0} e^{i(t-i\hbar\beta)H_0/\hbar} A(-\mathbf{q}, 0) e^{-i(t-i\hbar\beta)H_0/\hbar} A(\mathbf{q}, 0)]. \quad (7.13)$$

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 (7.10).

### 7.7. Relation de l'équilibre détaillé

La relation de l'équilibre détaillé s'écrit :

$$S(\mathbf{q}, \omega) = S(-\mathbf{q}, -\omega)e^{\beta\hbar\omega}. \quad (7.14)$$

De même que la condition de Kubo-Martin-Schwinger, dont elle découle, la formule (7.14) est une propriété spécifique des systèmes à l'équilibre canonique. Elle exprime la relation entre les facteurs de structure dynamiques relatifs à des processus inverses l'un de l'autre, c'est-à-dire caractérisés respectivement par les changements de vecteur d'onde et de fréquence angulaire  $(\mathbf{q}, \omega)$  et  $(-\mathbf{q}, -\omega)$ . Si le système possède la symétrie d'inversion  $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ , la relation de l'équilibre détaillé prend une forme plus simple :

$$S(\mathbf{q}, \omega) = S(\mathbf{q}, -\omega)e^{\beta\hbar\omega}. \quad (7.15)$$

Pour démontrer la relation (7.14), on réécrit tout d'abord la formule donnant  $S(\mathbf{q}, \omega)$  en utilisant les propriétés (7.6) et (7.10). Il vient :

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \langle A(-\mathbf{q}, t - i\hbar\beta)A(\mathbf{q}, 0) \rangle^* e^{i\omega t} dt. \quad (7.16)$$

On en déduit, puisque  $S(\mathbf{q}, \omega)$  est une quantité réelle :

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \langle A(-\mathbf{q}, t - i\hbar\beta)A(\mathbf{q}, 0) \rangle e^{-i\omega t} dt. \quad (7.17)$$

Cette expression de  $S(\mathbf{q}, \omega)$  est à comparer avec celle de  $S(-\mathbf{q}, -\omega)$  :

$$S(-\mathbf{q}, -\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \langle A(-\mathbf{q}, t)A(\mathbf{q}, 0) \rangle e^{-i\omega t} dt. \quad (7.18)$$

Pour relier  $S(\mathbf{q}, \omega)$  et  $S(-\mathbf{q}, -\omega)$ , on peut étudier l'intégrale de contour :

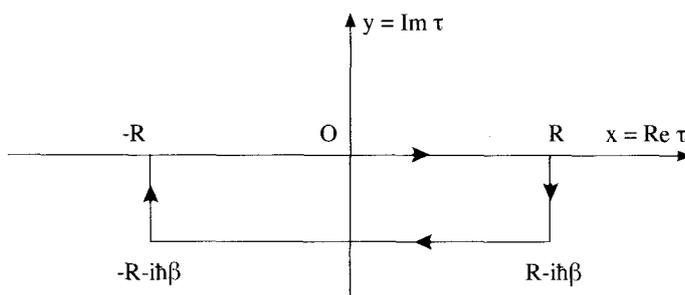
$$I = \oint_{\Gamma_I} \langle A(-\mathbf{q}, \tau)A(\mathbf{q}, 0) \rangle e^{-i\omega\tau} d\tau, \quad (7.19)$$

où  $\Gamma_I$  est le contour rectangulaire de grands côtés égaux à  $2R$  représenté sur la Fig. 1 (on fera tendre  $R$  vers l'infini à la fin des calculs). La fonction à intégrer est analytique dans le domaine intérieur au contour<sup>27</sup>. L'intégrale  $I$  est donc nulle d'après le théorème de Cauchy.

<sup>27</sup> On a en effet :

$$\langle A(-\mathbf{q}, \tau)A(\mathbf{q}, 0) \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\lambda, \lambda'} |A(\mathbf{q}, 0)_{\lambda', \lambda}|^2 e^{-\beta\epsilon_\lambda + i\tau(\epsilon_\lambda - \epsilon_{\lambda'})}.$$

Pour  $-\beta \leq \Im m \tau \leq 0$ , la série au second membre est convergente.


 Fig. 1. Contour d'intégration  $\Gamma_I$ .

En détaillant les diverses contributions à  $I$ , on obtient l'égalité :

$$\begin{aligned}
 & \int_{-R}^R \langle A(-\mathbf{q}, t) A(\mathbf{q}, 0) \rangle e^{-i\omega t} dt \\
 & + \int_0^\beta \langle A(-\mathbf{q}, R - i\hbar y) A(\mathbf{q}, 0) \rangle e^{-i\omega R} e^{-\hbar\omega y} (-i\hbar) dy \\
 & + e^{-\beta\hbar\omega} \int_R^{-R} \langle A(-\mathbf{q}, t - i\hbar\beta) A(\mathbf{q}, 0) \rangle e^{-i\omega t} dt \\
 & + \int_\beta^0 \langle A(-\mathbf{q}, -R - i\hbar y) A(\mathbf{q}, 0) \rangle e^{i\omega R} e^{-\hbar\omega y} (-i\hbar) dy = 0.
 \end{aligned} \tag{7.20}$$

Dans la limite  $R \rightarrow \infty$ , les contributions à  $I$  des deux segments verticaux d'abscisses  $R$  et  $-R$  tendent vers zéro, à la condition que les fonctions d'autocorrélation  $\langle A(-\mathbf{q}, R - i\hbar y) A(\mathbf{q}, 0) \rangle$  et  $\langle A(-\mathbf{q}, -R - i\hbar y) A(\mathbf{q}, 0) \rangle$  tendent elles-mêmes vers zéro dans cette limite<sup>28</sup>. On obtient alors l'égalité :

$$\int_{-\infty}^{\infty} \langle A(-\mathbf{q}, t) A(\mathbf{q}, 0) \rangle e^{-i\omega t} dt = e^{-\beta\hbar\omega} \int_{-\infty}^{\infty} \langle A(-\mathbf{q}, t - i\hbar\beta) A(\mathbf{q}, 0) \rangle e^{-i\omega t} dt. \tag{7.21}$$

Le premier membre de l'équation (7.21) est  $S(-\mathbf{q}, -\omega)$ , tandis que l'intégrale figurant au second membre de cette équation n'est autre que  $S(\mathbf{q}, \omega)$ . Il vient donc :

$$S(-\mathbf{q}, -\omega) = e^{-\beta\hbar\omega} S(\mathbf{q}, \omega), \tag{7.22}$$

ce qui démontre la relation de l'équilibre détaillé (7.14).

<sup>28</sup> C'est une hypothèse physiquement raisonnable dans un système possédant un nombre infini de degrés de liberté. En revanche, dans les systèmes avec un nombre fini de degrés de liberté, les fonctions de corrélation sont des fonctions oscillantes et cette limite n'existe en principe pas. On peut cependant la définir en traitant les fonctions de corrélation comme des distributions, ce qui permet d'étendre la relation de l'équilibre détaillé à ces systèmes.

## Appendice du chapitre 12

### Autre démonstration des relations de Kramers-Kronig

Pour établir les relations de Kramers-Kronig, on peut étudier l'intégrale de contour :

$$J = \oint_{\Gamma_J} \frac{\chi(z)}{z - \omega} dz, \quad (\text{A.1})$$

où  $\omega$  désigne une fréquence angulaire réelle. La fonction  $\chi(z)$ , analytique dans le demi-plan complexe supérieur, est définie par l'intégrale de Fourier-Laplace (2.10). Le contour d'intégration  $\Gamma_J$  représenté sur la Fig. 2 évite, en le contournant par un demi-cercle de rayon  $\epsilon$ , le pôle d'abscisse  $\omega$  de la fonction  $\chi(z)/(z - \omega)$ . Le contour  $\Gamma_J$  est fermé par un demi-cercle de grand rayon  $R$ .

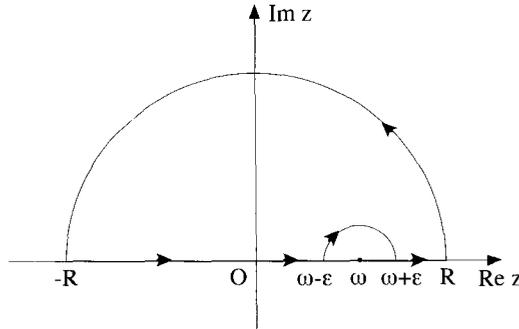


Fig. 2. Contour  $\Gamma_J$  pour la démonstration des relations de Kramers-Kronig.

La fonction  $\chi(z)$  étant analytique dans le demi-plan complexe supérieur, l'intégrale  $J$  de la formule (A.1) est nulle d'après le théorème de Cauchy. La fonction  $\chi(z)$  tend généralement vers zéro lorsque  $z$  tend vers l'infini<sup>29</sup>. La contribution du demi-cercle de rayon  $R$  à l'intégrale  $J$  s'annule donc dans la limite  $R \rightarrow \infty$ . Il vient alors, en détaillant les autres contributions à  $J$  :

$$\int_{-\infty}^{\omega - \epsilon} \frac{\chi(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' + \int_{\omega + \epsilon}^{\infty} \frac{\chi(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' + \int_{\pi}^0 i\chi(\omega + \epsilon e^{i\theta}) d\theta = 0. \quad (\text{A.2})$$

<sup>29</sup> Comme exemple simple, on peut citer la susceptibilité généralisée  $\chi_{xx}(z)$  d'un oscillateur harmonique, amorti ou non, qui décroît proportionnellement à  $z^{-2}$  lorsque  $z$  tend vers l'infini, excepté dans la limite visqueuse où elle décroît proportionnellement à  $z^{-1}$  (voir le complément 12.A).

Dans la limite  $\epsilon \rightarrow 0^+$ , la troisième intégrale du premier membre de l'équation (A.2) tend vers  $-i\pi\chi(\omega)$ . On obtient ainsi la formule :

$$\chi(\omega) = -\frac{i}{\pi} \text{vp} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega'. \quad (\text{A.3})$$

En écrivant séparément l'égalité des parties réelle et imaginaire des deux membres de l'équation (A.3), on en déduit les relations de Kramers-Kronig (formules (3.3)).

Les relations de Kramers-Kronig doivent être modifiées si  $\chi(z)$  ne tend pas vers zéro mais vers une constante  $\chi_\infty$  lorsque  $z$  tend vers l'infini<sup>30</sup>. S'il en est ainsi, la moyenne hors d'équilibre de la grandeur  $A$  comporte, outre la contribution retardée  $\int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\chi}(t-t')a(t')dt'$ , une contribution instantanée  $\chi_\infty a(t)$  (due à un terme  $\chi_\infty \delta(t)$  dans la fonction de réponse). On peut encore écrire dans ce cas des relations de Kramers-Kronig en travaillant sur la quantité  $\chi(z) - \chi_\infty$ .

---

<sup>30</sup> Un exemple de comportement de ce type apparaît dans la relaxation diélectrique (voir le complément 13.A).

## Bibliographie

P.M. CHAIKIN and T.C. LUBENSKY, *Principles of condensed matter physics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.

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.

C. KITTEL, *Introduction to solid state physics*, Wiley, New York, eighth edition, 2005.

R. KUBO, M. TODA and N. HASHITSUME, *Statistical physics II : nonequilibrium statistical mechanics*, Springer-Verlag, Berlin, second edition, 1991.

L. LANDAU et E. LIFCHITZ, *Électrodynamique des milieux continus*, Éditions Mir, Moscou, seconde édition, 1990.

S.W. LOVESEY, *Condensed matter physics : dynamic correlations*, The Benjamin Cummings Publishing Company, Reading, second edition, 1986.

P.C. MARTIN, *Measurements and correlation functions*, Cours des Houches 1967 (C. DE WITT and R. BALIAN Editors), Gordon and Breach, New York, 1968.

G. PARISI, *Statistical field theory*, Perseus Books, Reading, 1998.

M. PLISCHKE and B. BERGERSEN, *Equilibrium statistical physics*, World Scientific, Singapore, second edition, 1994.

L.E. REICHL, *A modern course in statistical physics*, Wiley, New York, second edition, 1998.

## Références

R. DE L. KRONIG, On the theory of dispersion of X-rays, *J. Opt. Soc. Am.* **12**, 547 (1926).

H.A. KRAMERS, La diffusion de la lumière par les atomes, *Atti del Congresso Internazionale dei Fisici (Como)*, **2**, 545, Zanichelli, Bologna, 1927.

# Complément 12.A

## Réponse linéaire d'un oscillateur amorti

### 1. Intérêt général de l'étude de l'oscillateur amorti

Les propriétés dynamiques de nombreux systèmes physiques sont contrôlées par des modes d'oscillateur. L'information sur la fréquence angulaire et l'amortissement de ces modes est contenue dans les fonctions de réponse linéaire et les susceptibilités généralisées, ainsi que dans les fonctions de corrélation à l'équilibre associées<sup>1</sup>.

Nous nous proposons ici d'étudier les propriétés de réponse linéaire d'un oscillateur harmonique classique amorti par frottement visqueux. L'extrême simplicité de ce modèle permet en effet de calculer directement, c'est-à-dire sans faire appel à la théorie générale de la réponse linéaire, la fonction de réponse du déplacement et la susceptibilité généralisée correspondante. Leurs propriétés sont généralisables à tout système dans lequel existent des modes propres de fréquence angulaire finie.

### 2. Oscillateur harmonique non amorti

Le hamiltonien d'un oscillateur harmonique à une dimension de masse  $m$  et de constante de rappel  $k$  s'écrit :

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2. \quad (2.1)$$

Les équations de Hamilton pour le déplacement  $x(t)$  et l'impulsion  $p(t)$  de l'oscillateur sont :

$$\dot{x} = \frac{p}{m}, \quad \dot{p} = -kx. \quad (2.2)$$

---

<sup>1</sup> Voir la théorie générale de la réponse linéaire exposée au chapitre 13.

Pour déterminer les modes propres, on suppose que  $x(t)$  et  $p(t)$  sont proportionnels à  $e^{-i\omega t}$ . On obtient ainsi l'équation caractéristique :

$$-\omega^2 + \frac{k}{m} = 0, \quad (2.3)$$

dont les solutions sont les fréquences angulaires des modes propres :

$$\omega = \pm\omega_0, \quad \omega_0 = \left(\frac{k}{m}\right)^{1/2}. \quad (2.4)$$

L'équation du mouvement de l'oscillateur s'écrit :

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + m\omega_0^2 x = 0. \quad (2.5)$$

Le hamiltonien  $H_0$  (formule (2.1)), les équations de Hamilton (2.2) et l'équation du mouvement (2.5) de l'oscillateur non amorti sont invariantes par renversement du temps.

### 3. Oscillateur amorti par frottement visqueux

On peut introduire un amortissement de manière phénoménologique en supposant que l'oscillateur est placé dans un fluide visqueux. La particule de masse  $m$  est alors soumise, outre la force de rappel  $-kx$ , à une force de frottement visqueux  $-m\gamma(dx/dt)$  caractérisée par le coefficient de frottement  $\gamma > 0$ .

L'équation du mouvement de l'oscillateur s'écrit alors :

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + m\gamma \frac{dx}{dt} + m\omega_0^2 x = 0. \quad (3.1)$$

À la différence de l'équation (2.5), l'équation (3.1) n'est pas invariante par renversement du temps. Elle a été introduite de manière phénoménologique et ne découle pas directement (c'est-à-dire sans approximations) d'un hamiltonien microscopique<sup>2</sup>. La force visqueuse représente l'effet moyen produit sur l'oscillateur par ses interactions avec les très nombreux degrés de liberté incohérents du fluide dans lequel il se trouve. L'énergie de l'oscillateur amorti décrit par l'équation (3.1) tend à s'écouler irréversiblement vers les modes du fluide. Cet écoulement correspond à une dissipation de l'énergie de l'oscillateur.

<sup>2</sup> L'équation du mouvement (3.1) peut être établie dans le cadre du modèle de dissipation de Caldeira et Leggett. Le hamiltonien de Caldeira et Leggett décrit le système global constitué par l'oscillateur considéré et les modes du bain auquel il est couplé. Si ces modes forment un continuum, on peut obtenir pour l'oscillateur une équation du mouvement irréversible. Dans le cas du modèle de dissipation ohmique, cette équation est de la forme (3.1) (voir également à ce sujet le complément 14.A).

### 3.1. Modes propres

L'équation caractéristique déterminant les fréquences angulaires des modes propres de l'oscillateur amorti s'écrit :

$$-\omega^2 - i\gamma\omega + \omega_0^2 = 0. \quad (3.2)$$

Elle a pour solutions :

$$\omega = \pm\omega_1 - i\frac{\gamma}{2}, \quad \omega_1 = \left(\omega_0^2 - \frac{\gamma^2}{4}\right)^{1/2}. \quad (3.3)$$

Deux types différents de mouvements amortis peuvent avoir lieu, selon que l'on a  $\gamma < 2\omega_0$  ou  $\gamma > 2\omega_0$ .

### 3.2. Cas $\gamma < 2\omega_0$

Dans ce cas, la fréquence angulaire  $\omega_1$  est réelle. Pour des conditions initiales  $x(0) = x_0$  et  $\dot{x}(0) = v_0$ , la solution de l'équation (3.1) s'écrit :

$$x(t) = \left[ x_0 \cos \omega_1 t + \left( v_0 + \frac{\gamma}{2} x_0 \right) \frac{1}{\omega_1} \sin \omega_1 t \right] e^{-\gamma t/2}, \quad t > 0. \quad (3.4)$$

Le déplacement  $x(t)$  oscille à la fréquence angulaire  $\omega_1$ . L'amplitude des oscillations décroît au cours du temps avec la constante de temps  $\tau = 2\gamma^{-1}$ .

### 3.3. Cas $\gamma > 2\omega_0$

La fréquence angulaire  $\omega_1$  est alors imaginaire pure. Le déplacement  $x(t)$  est une combinaison linéaire de deux exponentielles réelles décroissantes, dont les inverses des constantes de temps sont :

$$\begin{cases} \tau_1^{-1} = \frac{\gamma}{2} \left[ 1 + (1 - 4\omega_0^2\gamma^{-2})^{1/2} \right] \\ \tau_2^{-1} = \frac{\gamma}{2} \left[ 1 - (1 - 4\omega_0^2\gamma^{-2})^{1/2} \right]. \end{cases} \quad (3.5)$$

Dans la limite visqueuse  $\gamma \gg 2\omega_0$ , les constantes de temps  $\tau_1 \simeq \gamma^{-1}$  et  $\tau_2 \simeq \gamma\omega_0^{-2}$  sont bien séparées :  $\tau_1 \ll \tau_2$ . Pour les temps  $t \gg \tau_1$ , on peut alors négliger l'exponentielle de constante de temps  $\tau_1$  dans l'expression de  $x(t)$ , ce qui revient à ne pas tenir compte du terme d'inertie dans l'équation (3.1). Celle-ci se réduit alors à une équation différentielle du premier ordre :

$$m\gamma \frac{dx}{dt} + m\omega_0^2 x = 0. \quad (3.6)$$

La solution de l'équation (3.6) correspondant à la condition initiale  $x(0) = x_0$  s'écrit :

$$x(t) = x_0 e^{-\omega_0^2 t / \gamma}, \quad t > 0. \quad (3.7)$$

## 4. Susceptibilité généralisée

On applique au système une force extérieure  $F_{\text{ext}}(t)$ . L'équation du mouvement s'écrit :

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + m\gamma \frac{dx}{dt} + m\omega_0^2 x = F_{\text{ext}}(t). \quad (4.1)$$

La susceptibilité généralisée  $\chi_{xx}(\omega)$  s'obtient en considérant un régime harmonique stationnaire dans lequel la force appliquée et le déplacement varient en  $e^{-i\omega t}$ . On a :

$$\chi_{xx}(\omega) = \frac{1}{m} \frac{1}{-\omega^2 + \omega_0^2 - i\gamma\omega}. \quad (4.2)$$

Les parties réelle et imaginaire de  $\chi_{xx}(\omega)$  sont :

$$\begin{cases} \chi'_{xx}(\omega) = \frac{1}{m} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \\ \chi''_{xx}(\omega) = \frac{1}{m} \frac{\gamma\omega}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \end{cases} \quad (4.3)$$

La puissance moyenne dissipée, proportionnelle à  $\omega\chi''(\omega)$ , est effectivement positive.

La formule (4.2) pour  $\chi_{xx}(\omega)$  peut être étendue à un argument complexe  $z$  de partie imaginaire positive. On définit ainsi une fonction  $\chi_{xx}(z)$  analytique dans le demi-plan complexe supérieur :

$$\chi_{xx}(z) = \frac{1}{m} \frac{1}{-z^2 + \omega_0^2 - i\gamma z}, \quad \Im m z > 0. \quad (4.4)$$

La fonction  $\chi_{xx}(z)$  décroît proportionnellement à  $z^{-2}$  lorsque  $z$  tend vers l'infini (excepté dans la limite visqueuse<sup>3</sup>). Les pôles du prolongement de  $\chi_{xx}(z)$  dans le demi-plan complexe inférieur sont les fréquences angulaires propres complexes  $\pm\omega_1 - i\gamma/2$  de l'oscillateur amorti.

Les caractéristiques de la fonction  $\chi_{xx}(\omega)$  dépendent de la valeur de l'amortissement. Nous les décrirons dans les deux cas  $\gamma < 2\omega_0$  et  $\gamma > 2\omega_0$  (en nous limitant dans ce dernier cas à la limite visqueuse).

### 4.1. Susceptibilité dans le cas $\gamma < 2\omega_0$

En décomposant l'expression (4.2) de  $\chi_{xx}(\omega)$  en éléments simples, on obtient :

$$\chi_{xx}(\omega) = \frac{1}{2m\omega_1} \left( -\frac{1}{\omega - \omega_1 + \frac{i\gamma}{2}} + \frac{1}{\omega + \omega_1 + \frac{i\gamma}{2}} \right). \quad (4.5)$$

<sup>3</sup> Voir le paragraphe 4.2.

La décomposition (4.5) est valable quel que soit l'amortissement (faible ou non). Toutefois elle ne présente d'intérêt pratique que lorsque  $\omega_1$  est réel, c'est-à-dire dans le cas  $\gamma < 2\omega_0$ . Dans ce cas, on en déduit que  $\chi''_{xx}(\omega)$  est la somme algébrique de deux lorentziennes centrées en  $\omega = \pm\omega_1$  et de largeur  $\gamma$  (Fig. 1) :

$$\chi''_{xx}(\omega) = \frac{1}{2m\omega_1} \left[ \frac{\frac{\gamma}{2}}{(\omega - \omega_1)^2 + \frac{\gamma^2}{4}} - \frac{\frac{\gamma}{2}}{(\omega + \omega_1)^2 + \frac{\gamma^2}{4}} \right]. \quad (4.6)$$

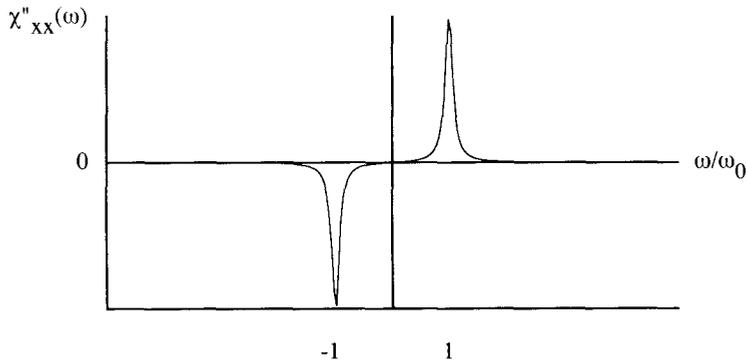


Fig. 1. Partie imaginaire de la susceptibilité généralisée dans le cas  $\gamma < 2\omega_0$ .

À la limite où l'amortissement tend vers zéro ( $\gamma \ll \omega_0$ ),  $\chi''_{xx}(\omega)$  se présente comme la somme algébrique de deux pics en fonction delta centrés en  $\omega = \pm\omega_0$  :

$$\chi''_{xx}(\omega) = \frac{\pi}{2m\omega_0} [\delta(\omega - \omega_0) - \delta(\omega + \omega_0)]. \quad (4.7)$$

#### 4.2. Susceptibilité dans la limite visqueuse

Dans ce cas,  $\chi_{xx}(\omega)$  s'écrit :

$$\chi_{xx}(\omega) = \frac{1}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - i\gamma\omega}. \quad (4.8)$$

La fonction :

$$\chi_{xx}(z) = \frac{1}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - i\gamma z}, \quad \Im m z > 0, \quad (4.9)$$

décroit proportionnellement à  $z^{-1}$  lorsque  $z$  tend vers l'infini. On a :

$$\chi''_{xx}(\omega) = \frac{1}{m} \frac{\gamma\omega}{\omega_0^4 + \gamma^2\omega^2}. \quad (4.10)$$

La quantité  $\chi''_{xx}(\omega)/\omega$  est constituée d'un unique pic lorentzien, centré en  $\omega = 0$  et de largeur  $2\omega_0^2\gamma^{-1}$  (Fig. 2).

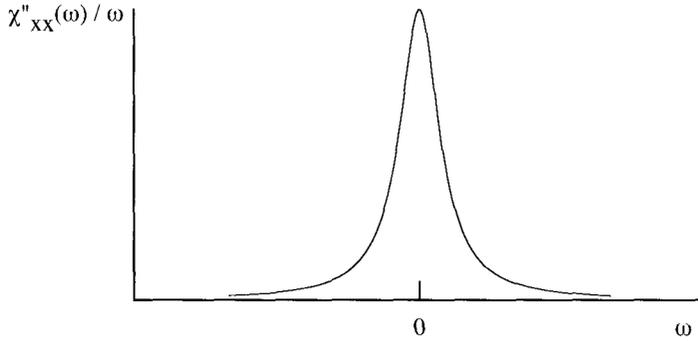


Fig. 2. La fonction  $\chi''_{xx}(\omega)/\omega$  dans la limite visqueuse.

## 5. Fonction de réponse du déplacement

La fonction  $\tilde{\chi}_{xx}(t)$  se déduit de  $\chi_{xx}(\omega)$  par transformation de Fourier inverse :

$$\tilde{\chi}_{xx}(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \chi_{xx}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega. \quad (5.1)$$

Nous donnerons son expression dans les deux cas considérés précédemment.

### 5.1. Fonction de réponse dans le cas $\gamma < 2\omega_0$

En introduisant l'expression (4.5) de  $\chi_{xx}(\omega)$  dans la formule (5.1), on obtient, après intégration :

$$\tilde{\chi}_{xx}(t) = \Theta(t) \frac{\sin \omega_1 t}{m\omega_1} e^{-\gamma t/2}. \quad (5.2)$$

La fonction de réponse du déplacement tend vers zéro en oscillant lorsque  $t \rightarrow \infty$ . Dans le cas d'un oscillateur non amorti,  $\tilde{\chi}_{xx}(t)$  oscille indéfiniment sans décroître :

$$\tilde{\chi}_{xx}(t) = \Theta(t) \frac{\sin \omega_0 t}{m\omega_0}. \quad (5.3)$$

### 5.2. Fonction de réponse dans la limite visqueuse

On utilise l'expression (4.8) de  $\chi_{xx}(\omega)$ . L'intégrale de Fourier inverse (5.1) conduit à :

$$\tilde{\chi}_{xx}(t) = \Theta(t) \frac{1}{m\gamma} e^{-\omega_0^2 t/\gamma}. \quad (5.4)$$

La fonction de réponse du déplacement tend vers zéro sans osciller lorsque  $t \rightarrow \infty$ .

## Bibliographie

P.M. CHAIKIN and T.C. LUBENSKY, *Principles of condensed matter physics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.

S.W. LOVESEY, *Condensed matter physics : dynamic correlations*, The Benjamin Cummings Publishing Company, second edition, Reading, 1986.

P.C. MARTIN, *Measurements and correlation functions*, Cours des Houches 1967 (C. DE WITT and R. BALIAN Editors), Gordon and Breach, New York, 1968.

# Complément 12.B

## Polarisation électronique

### 1. Modèle semi-classique

En présence d'une onde électromagnétique non résonnante, un système atomique acquiert une polarisation électrique. La fonction de réponse permettant de la déterminer peut être calculée dans le cadre d'un modèle semi-classique, dans lequel l'atome est quantifié tandis que le champ électromagnétique de l'onde est traité comme une grandeur classique. Ce modèle est suffisamment simple pour que la fonction de réponse et la susceptibilité généralisée puissent être obtenues directement. Ce calcul semi-classique permet notamment d'introduire la notion de *force d'oscillateur* associée à une transition, et de justifier le modèle de Lorentz (complètement classique) de l'électron élastiquement lié.

On considère donc un système atomique avec un niveau fondamental d'énergie  $\epsilon_0$  et des niveaux excités d'énergie  $\epsilon_n$ , supposés non dégénérés pour simplifier, auxquels correspondent des états propres  $|\phi_0\rangle$  et  $|\phi_n\rangle$ . On suppose que l'atome, initialement dans l'état fondamental  $|\phi_0\rangle$ , est excité par une onde plane non résonnante<sup>1</sup> de fréquence angulaire  $\omega$ . Sous l'effet de cette excitation, il apparaît un moment dipolaire électrique induit, oscillant à la fréquence angulaire  $\omega$  et proportionnel au champ électrique de l'onde lorsque celui-ci est faible.

Le champ électrique  $E(t)$  de l'onde, parallèle à l'axe  $Ox$ , est supposé spatialement uniforme. La perturbation est décrite par le hamiltonien dipolaire électrique :

$$H_1(t) = -eE(t)x, \quad (1.1)$$

dans lequel  $e$  désigne la charge de l'électron et  $x$  la composante de son déplacement sur l'axe  $Ox$ . On cherche à calculer la moyenne hors d'équilibre du moment dipolaire induit  $P = ex$ . Cette moyenne  $\langle P(t) \rangle_a$  est définie par la formule :

$$\langle P(t) \rangle_a = e\langle \psi(t) | x | \psi(t) \rangle, \quad (1.2)$$

---

<sup>1</sup> La fréquence angulaire  $\omega$  ne coïncide donc avec aucune des fréquences angulaires de Bohr  $\omega_{n0} = (\epsilon_n - \epsilon_0)/\hbar$  associées aux transitions s'effectuant à partir de  $|\phi_0\rangle$ .

où  $|\psi(t)\rangle$  représente l'état du système à l'instant  $t$ . Dans le domaine linéaire, on écrit  $\langle P(t)\rangle_a$  sous la forme :

$$\langle P(t)\rangle_a = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\chi}(t-t')E(t') dt'. \quad (1.3)$$

Dans l'équation (1.3),  $\tilde{\chi}(t) = e^2\tilde{\chi}_{xx}(t)$  désigne la fonction de réponse linéaire de la polarisation.

## 2. Fonction de réponse de la polarisation

Pour calculer  $\tilde{\chi}(t)$ , on prend pour le champ appliqué une impulsion en fonction delta :  $E(t) = E\delta(t)$ . On suppose qu'avant l'application du champ l'atome se trouve dans son état fondamental. On a donc :

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i\epsilon_0 t/\hbar}|\phi_0\rangle, \quad t < 0, \quad (2.1)$$

et, juste avant l'application du champ (pour  $t = 0^-$ ) :

$$|\psi(0^-)\rangle = |\phi_0\rangle. \quad (2.2)$$

L'impulsion de champ provoque une discontinuité de l'état du système. On peut déterminer cette discontinuité en intégrant l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{d|\psi(t)\rangle}{dt} = [H_0 - eE\delta(t)x] |\psi(t)\rangle \quad (2.3)$$

entre les instants  $t = 0^-$  et  $t = 0^+$ . On obtient ainsi :

$$i\hbar \left( |\psi(0^+)\rangle - |\psi(0^-)\rangle \right) = -eEx \int_{0^-}^{0^+} \delta(t) |\psi(t)\rangle dt. \quad (2.4)$$

Au premier ordre en perturbations,  $|\psi(t)\rangle$  doit être remplacé par  $|\phi_0\rangle$  dans le second membre de l'équation (2.4). Il vient, compte tenu de la condition initiale (2.2) :

$$i\hbar \left( |\psi(0^+)\rangle - |\phi_0\rangle \right) = -eEx|\phi_0\rangle. \quad (2.5)$$

On en déduit l'état atomique juste après l'application du champ<sup>2</sup> :

$$|\psi(0^+)\rangle = |\phi_0\rangle - \frac{e}{i\hbar} E \sum_n |\phi_n\rangle \langle \phi_n | x | \phi_0\rangle. \quad (2.6)$$

L'état du système à un instant  $t > 0$  est donc :

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i\epsilon_0 t/\hbar} |\phi_0\rangle - \frac{e}{i\hbar} E \sum_n e^{-i\epsilon_n t/\hbar} |\phi_n\rangle \langle \phi_n | x | \phi_0\rangle. \quad (2.7)$$

---

<sup>2</sup> On a introduit la relation de fermeture  $\sum_n |\phi_n\rangle \langle \phi_n| = 1$ .

Le moment dipolaire électrique induit moyen  $\langle P(t) \rangle_a = e \langle \psi(t) | x | \psi(t) \rangle$  se calcule à l'aide du vecteur d'état  $|\psi(t)\rangle$  donné par la formule (2.7). L'élément de matrice  $\langle \phi_0 | x | \phi_0 \rangle$  étant nul par symétrie, on obtient au premier ordre en perturbations :

$$\langle P(t) \rangle_a = \frac{2e^2 E}{\hbar} \sum_n |\langle \phi_n | x | \phi_0 \rangle|^2 \sin \omega_{n0} t, \quad t > 0. \quad (2.8)$$

La fonction de réponse linéaire du système atomique est donc :

$$\tilde{\chi}(t) = \Theta(t) \frac{2e^2}{\hbar} \sum_n |\langle \phi_n | x | \phi_0 \rangle|^2 \sin \omega_{n0} t. \quad (2.9)$$

### 3. Susceptibilité généralisée

Pour un champ appliqué harmonique  $E(t) = \Re e(Ee^{-i\omega t})$ , la réponse de la polarisation s'écrit :

$$\langle P(t) \rangle_a = \Re e[Ee^{-i\omega t} \chi(\omega)]. \quad (3.1)$$

La susceptibilité généralisée est définie par la formule  $\chi(\omega) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \chi(\omega + i\epsilon)$ , avec :

$$\chi(\omega + i\epsilon) = \frac{2e^2}{\hbar} \sum_n |\langle \phi_n | x | \phi_0 \rangle|^2 \int_0^\infty \sin \omega_{n0} t e^{i\omega t} e^{-\epsilon t} dt. \quad (3.2)$$

On obtient, l'intégration une fois effectuée :

$$\chi(\omega) = \frac{e^2}{\hbar} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \sum_n |\langle \phi_n | x | \phi_0 \rangle|^2 \left( -\frac{1}{\omega - \omega_{n0} + i\epsilon} + \frac{1}{\omega + \omega_{n0} + i\epsilon} \right). \quad (3.3)$$

Les parties réelle et imaginaire de  $\chi(\omega)$  sont :

$$\begin{cases} \chi'(\omega) = \frac{e^2}{\hbar} \sum_n |\langle \phi_n | x | \phi_0 \rangle|^2 \left( -\text{vp} \frac{1}{\omega - \omega_{n0}} + \text{vp} \frac{1}{\omega + \omega_{n0}} \right) \\ \chi''(\omega) = \frac{\pi e^2}{\hbar} \sum_n |\langle \phi_n | x | \phi_0 \rangle|^2 [\delta(\omega - \omega_{n0}) - \delta(\omega + \omega_{n0})]. \end{cases} \quad (3.4)$$

## 4. Comparaison avec le modèle de Lorentz

Le modèle de Lorentz est un modèle complètement classique, dans lequel le mouvement de l'électron est décrit comme celui d'une particule chargée liée<sup>3</sup>. En présence d'une onde électromagnétique, l'électron est donc soumis à une force de rappel proportionnelle à son déplacement, ainsi qu'au champ électrique de l'onde. Son équation du mouvement est celle d'un oscillateur harmonique (dont on désigne la fréquence angulaire propre par  $\omega_0$ ) en présence d'une force extérieure :

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + m\omega_0^2 x = eE(t). \quad (4.1)$$

### 4.1. Susceptibilité du modèle de Lorentz

Si  $E(t) = \Re e(Ee^{-i\omega t})$  est le champ électrique d'une onde de fréquence angulaire  $\omega$ , l'équation (4.1) possède, en régime stationnaire, une solution de la forme :

$$x(t) = \Re e(xe^{-i\omega t}). \quad (4.2)$$

On écrit :

$$ex = \chi_{\text{cl}}(\omega)E, \quad (4.3)$$

où  $\chi_{\text{cl}}(\omega)$  désigne la susceptibilité généralisée du modèle de Lorentz (ou susceptibilité classique). Pour la déterminer, on calcule tout d'abord  $\chi_{\text{cl}}(\omega + i\epsilon)$ , et l'on fait tendre ensuite  $\epsilon$  vers  $0^+$ . Pour  $\epsilon$  fini, on obtient, en ne gardant au dénominateur que les termes d'ordre  $\epsilon$  :

$$\chi_{\text{cl}}(\omega + i\epsilon) \simeq \frac{e^2}{m} \frac{1}{-\omega^2 + \omega_0^2 - 2i\epsilon\omega}. \quad (4.4)$$

À la limite  $\epsilon \rightarrow 0^+$ , on obtient la susceptibilité généralisée du modèle de Lorentz, dont les parties réelle et imaginaire sont :

$$\begin{cases} \chi'_{\text{cl}}(\omega) = \frac{e^2}{2m\omega_0} \left( -\text{vp} \frac{1}{\omega - \omega_0} + \text{vp} \frac{1}{\omega + \omega_0} \right) \\ \chi''_{\text{cl}}(\omega) = \frac{\pi e^2}{2m\omega_0} [\delta(\omega - \omega_0) - \delta(\omega + \omega_0)]. \end{cases} \quad (4.5)$$

### 4.2. Comparaison avec la susceptibilité semi-classique. Notion de force d'oscillateur

Les formules (4.5) sont directement comparables aux formules semi-classiques (3.4) (à la condition d'écrire ces dernières pour le cas particulier

---

<sup>3</sup> Ce modèle a joué historiquement un rôle très important dans l'étude des propriétés optiques des milieux matériels.

d'un système à deux niveaux  $\epsilon_0$  et  $\epsilon_1$ ). Il convient pour cela d'identifier la fréquence angulaire propre  $\omega_0$  de l'oscillateur du modèle de Lorentz avec la fréquence angulaire de Bohr  $\omega_{10} = (\epsilon_1 - \epsilon_0)/\hbar$ . Plus précisément, introduisant la quantité :

$$f_{10} = \frac{2m\omega_{10}}{\hbar} |\langle \phi_1 | x | \phi_0 \rangle|^2, \quad (4.6)$$

on peut écrire l'identité :

$$\chi(\omega) = f_{10} \chi_{cl}(\omega)_{[\omega_0 \rightarrow \omega_{10}]}. \quad (4.7)$$

La quantité  $f_{10}$  est un nombre réel sans dimensions caractéristique de la transition  $|\phi_0\rangle \rightarrow |\phi_1\rangle$ , appelé force d'oscillateur de cette transition.

Plus généralement, pour un système à plusieurs niveaux, on introduit la force d'oscillateur associée à la transition  $|\phi_0\rangle \rightarrow |\phi_n\rangle$ , définie par la formule :

$$f_{n0} = \frac{2m\omega_{n0}}{\hbar} |\langle \phi_n | x | \phi_0 \rangle|^2. \quad (4.8)$$

Pour un hamiltonien non perturbé de la forme  $H_0 = (p^2/2m) + \phi(\mathbf{r})$ , où  $\mathbf{r}$  et  $\mathbf{p}$  sont les opérateurs position et impulsion de l'électron, il est possible de démontrer la propriété suivante, dite *règle de somme des forces d'oscillateur* (ou *règle de somme de Thomas-Reiche-Kuhn*)<sup>4</sup> :

$$\sum_n f_{n0} = 1. \quad (4.9)$$

On vérifie alors, à partir des formules (3.4) d'une part et (4.5) d'autre part, les identités :

$$\begin{cases} \chi'(\omega) = \sum_n f_{n0} \chi'_{cl}(\omega)_{[\omega_0 \rightarrow \omega_{n0}]} \\ \chi''(\omega) = \sum_n f_{n0} \chi''_{cl}(\omega)_{[\omega_0 \rightarrow \omega_{n0}]}, \end{cases} \quad (4.10)$$

d'où l'on déduit la relation :

$$\chi(\omega) = \sum_n f_{n0} \chi_{cl}(\omega)_{[\omega_0 \rightarrow \omega_{n0}]}. \quad (4.11)$$

Le calcul semi-classique permet ainsi, pour une onde non résonnante, de justifier le modèle classique de Lorentz de l'électron élastiquement lié. La susceptibilité généralisée semi-classique apparaît comme une combinaison linéaire de susceptibilités généralisées du type de celle du modèle de Lorentz. Les fréquences angulaires propres des divers oscillateurs s'identifient aux fréquences angulaires de Bohr de l'atome. La proportion d'oscillateurs ayant une fréquence angulaire propre donnée est donnée par la force d'oscillateur associée à la transition correspondante.

<sup>4</sup> Voir le chapitre 14 pour une discussion générale des règles de somme.

## Bibliographie

C. COHEN-TANNOUJJI, B. DIU et F. LALOË, *Mécanique quantique*, Tome 2, Hermann, Paris, 1973.

C. KITTEL, *Introduction to solid state physics*, Wiley, New York, eighth edition, 2005.

F. WOOTEN, *Optical properties of solids*, Academic Press, New York, 1972.

# Complément 12.C

## Exemples de facteurs de structure dynamiques

### 1. Les exemples

On présente ici deux exemples élémentaires de facteurs de structure dynamiques. Les systèmes considérés, constitués par un atome unique, libre ou soumis à un potentiel harmonique, sont décrits par des équations du mouvement extrêmement simples. Dans des systèmes plus réalistes tels qu'un fluide, la détermination du facteur de structure dynamique met en jeu des équations du mouvement beaucoup plus complexes, mais s'effectue cependant selon des lignes analogues<sup>1</sup>.

### 2. Atome libre

On considère un atome unique de masse  $m$ , dont les opérateurs position et impulsion sont désignés respectivement par  $\mathbf{r}_0$  et  $\mathbf{p}_0$ . Cet atome, libre, est supposé en équilibre thermique à la température  $T$ . Pour simplifier, on suppose que la statistique à l'équilibre est la statistique classique de Maxwell-Boltzmann. Le caractère quantique des équations du mouvement sera cependant pris en compte.

#### 2.1. La densité et sa transformée de Fourier

L'opérateur associé à l'interaction du rayonnement avec le système est la densité  $n(\mathbf{r}, t) = \delta[\mathbf{r} - \mathbf{r}_0(t)]$ . La transformée de Fourier spatiale<sup>2</sup> de  $n(\mathbf{r}, t)$ , définie par :

$$n(\mathbf{q}, t) = \int n(\mathbf{r}, t) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}, \quad (2.1)$$

est :

$$n(\mathbf{q}, t) = \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_0(t)]. \quad (2.2)$$

---

<sup>1</sup> Voir à ce sujet le complément 16.B.

<sup>2</sup> Nous gardons la même notation  $n(\cdot, \cdot)$  pour la densité  $n(\mathbf{r}, t)$  et sa transformée de Fourier spatiale  $n(\mathbf{q}, t)$ .

Pour un atome libre, on a  $\mathbf{r}_0(t) = \mathbf{r}_0 + (\mathbf{p}_0/m)t$ . On en déduit :

$$n(\mathbf{q}, t) = \exp\left[-i\mathbf{q}\cdot\left(\mathbf{r}_0 + \frac{\mathbf{p}_0}{m}t\right)\right]. \quad (2.3)$$

On peut factoriser l'expression (2.3) de  $n(\mathbf{q}, t)$  en un produit d'exponentielles. Il faut pour cela tenir compte du fait que les opérateurs  $\mathbf{r}_0(t)$  et  $\mathbf{r}_0$  ne commutent pas. En utilisant l'identité de Glauber<sup>3</sup>, on aboutit, soit à l'une, soit à l'autre, des deux expressions équivalentes suivantes :

$$\begin{cases} n(\mathbf{q}, t) = \exp\left(-\frac{i\hbar q^2 t}{2m}\right) \exp\left(-i\frac{\mathbf{p}_0\cdot\mathbf{q}}{m}t\right) \exp(-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_0) \\ n(\mathbf{q}, t) = \exp\left(\frac{i\hbar q^2 t}{2m}\right) \exp(-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_0) \exp\left(-i\frac{\mathbf{p}_0\cdot\mathbf{q}}{m}t\right). \end{cases} \quad (2.4)$$

## 2.2. Fonction d'autocorrélation de la densité

La fonction d'autocorrélation de la densité est définie comme la moyenne à l'équilibre du produit  $n(\mathbf{q}, t)n(-\mathbf{q}, 0)$ . Celui-ci s'écrit, à l'aide de la première des formules (2.4) appliquée à  $n(\mathbf{q}, t)$ , sous la forme :

$$n(\mathbf{q}, t)n(-\mathbf{q}, 0) = \exp\left(-\frac{i\hbar q^2 t}{2m}\right) \exp\left(-i\frac{\mathbf{p}_0\cdot\mathbf{q}}{m}t\right). \quad (2.5)$$

La moyenne sur la distribution de Maxwell-Boltzmann (fonction gaussienne de  $\mathbf{p}_0$ ) une fois effectuée, on obtient :

$$\langle n(\mathbf{q}, t)n(-\mathbf{q}, 0) \rangle = \exp\left[-\frac{q^2 t(t + i\hbar\beta)}{2m\beta}\right], \quad \beta = (kT)^{-1}. \quad (2.6)$$

De même, à l'aide de la seconde des formules (2.4) appliquée à  $n(-\mathbf{q}, t)$ , on peut écrire :

$$n(\mathbf{q}, 0)n(-\mathbf{q}, t) = \exp\left(\frac{i\hbar q^2 t}{2m}\right) \exp\left(i\frac{\mathbf{p}_0\cdot\mathbf{q}}{m}t\right). \quad (2.7)$$

On en déduit :

$$\langle n(\mathbf{q}, 0)n(-\mathbf{q}, t) \rangle = \exp\left[-\frac{q^2 t(t - i\hbar\beta)}{2m\beta}\right]. \quad (2.8)$$

---

<sup>3</sup> Pour deux opérateurs  $A$  et  $B$  qui commutent chacun avec le commutateur  $[A, B]$ , on a l'identité de Glauber :

$$e^{A+B} = e^A e^B e^{-\frac{1}{2}[A, B]}.$$

Les quantités  $\langle n(\mathbf{q}, t)n(-\mathbf{q}, 0) \rangle$  et  $\langle n(\mathbf{q}, 0)n(-\mathbf{q}, t) \rangle$  sont, l'une comme l'autre, invariantes par le changement  $\mathbf{q} \rightarrow -\mathbf{q}$  (c'est une conséquence du fait que le système possède la symétrie d'inversion  $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ ). On vérifie la condition de Kubo-Martin-Schwinger :

$$\langle n(\mathbf{q}, 0)n(-\mathbf{q}, t) \rangle = \langle n(-\mathbf{q}, t - i\hbar\beta)n(\mathbf{q}, 0) \rangle. \quad (2.9)$$

### 2.3. Facteur de structure dynamique

Le facteur de structure dynamique est défini par la formule :

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \langle n(\mathbf{q}, t)n(-\mathbf{q}, 0) \rangle e^{i\omega t} dt. \quad (2.10)$$

On obtient, l'intégration une fois effectuée :

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \left( \frac{2\pi m\beta}{q^2} \right)^{1/2} \exp \left[ -\frac{m\beta}{2q^2} \left( \omega - \hbar \frac{q^2}{2m} \right)^2 \right]. \quad (2.11)$$

À vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  donné,  $S(\mathbf{q}, \omega)$  est une fonction gaussienne de  $\omega$  centrée en  $\omega = \hbar q^2/2m$ . La variance  $q^2 kT/m$  de cette gaussienne augmente avec  $q$  et avec la température. Le facteur de structure dynamique donné par la formule (2.11) vérifie la relation de l'équilibre détaillé  $S(\mathbf{q}, \omega) = S(\mathbf{q}, -\omega)e^{\beta\hbar\omega}$ .

## 3. Atome dans un potentiel harmonique

On suppose maintenant que l'atome diffuseur évolue dans un potentiel d'oscillateur harmonique isotrope. Dans la formule donnant la densité  $n(\mathbf{r}, t)$ , l'expression de  $\mathbf{r}_0(t)$  doit être appropriée au potentiel dans lequel se trouve l'atome. Le caractère quantique des équations du mouvement et de la statistique à l'équilibre sera pris en compte dans le calcul.

### 3.1. Fonction d'autocorrélation de la densité

L'expression du produit  $n(\mathbf{q}, t)n(-\mathbf{q}, 0)$  fait intervenir les composantes  $x_0$  et  $x_0(t)$  des opérateurs  $\mathbf{r}_0$  et  $\mathbf{r}_0(t)$  le long du vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  :

$$n(\mathbf{q}, t)n(-\mathbf{q}, 0) = \exp[-iqx_0(t)] \exp(iqx_0). \quad (3.1)$$

On peut regrouper les deux facteurs figurant au second membre de l'équation (3.1), en tenant compte du fait que  $x_0(t)$  et  $x_0$  ne commutent pas<sup>4</sup> :

$$\exp[-iqx_0(t)] \exp(iqx_0) = \exp\left(\frac{1}{2}q^2[x_0(t), x_0]\right) \exp[-iqx_0(t) + iqx_0]. \quad (3.2)$$

<sup>4</sup> On utilise de nouveau l'identité de Glauber.

Pour un oscillateur de masse  $m$  et de fréquence angulaire propre  $\omega_0$ , on a  $x_0(t) = x_0 \cos \omega_0 t + (p_0/m\omega_0) \sin \omega_0 t$ . Le commutateur  $[x_0(t), x_0]$  est un scalaire qui n'a pas à être moyenné. On a donc :

$$\langle n(\mathbf{q}, t)n(-\mathbf{q}, 0) \rangle = \exp\left(\frac{1}{2}q^2[x_0(t), x_0]\right) \langle \exp[-iqx_0(t) + iqx_0] \rangle. \quad (3.3)$$

Pour déterminer la fonction d'autocorrélation de la densité, on est ainsi amené à calculer la valeur moyenne à l'équilibre d'une exponentielle d'opérateur de la forme  $e^A$ , dans laquelle l'opérateur  $A = -iq[x_0(t) - x_0]$  est une combinaison linéaire des opérateurs position et impulsion de l'oscillateur. En utilisant l'identité<sup>5</sup> :

$$\langle e^A \rangle = \exp\left\langle \frac{A^2}{2} \right\rangle, \quad (3.4)$$

applicable à ce type d'opérateurs, on obtient :

$$\langle \exp[-iqx_0(t) + iqx_0] \rangle = \exp\left(-\frac{1}{2}q^2\langle [x_0(t) - x_0]^2 \rangle\right). \quad (3.5)$$

On en déduit :

$$\langle n(\mathbf{q}, t)n(-\mathbf{q}, 0) \rangle = \exp\left(-q^2[\langle x_0^2 \rangle - \langle x_0(t)x_0 \rangle]\right). \quad (3.6)$$

La formule (3.6) fait intervenir la fonction d'autocorrélation  $\langle x_0(t)x_0 \rangle$ , ainsi que la moyenne  $\langle x_0^2 \rangle$ . On a :

$$\begin{aligned} \langle x_0(t)x_0 \rangle &= \frac{\hbar}{2m\omega_0} [(1 + n_0)e^{-i\omega_0 t} + n_0 e^{i\omega_0 t}], \\ \langle x_0^2 \rangle &= \frac{\hbar}{2m\omega_0} \coth \frac{\beta\hbar\omega_0}{2}, \end{aligned} \quad (3.7)$$

où  $n_0 = (e^{\beta\hbar\omega_0} - 1)^{-1}$  désigne la fonction de distribution de Bose-Einstein à la température  $T = (k\beta)^{-1}$ .

### 3.2. Analyse de l'expression de $\langle n(\mathbf{q}, t)n(-\mathbf{q}, 0) \rangle$

La fonction d'autocorrélation  $\langle n(\mathbf{q}, t)n(-\mathbf{q}, 0) \rangle$  donnée par la formule (3.6) se présente sous la forme d'un produit de deux facteurs exponentiels. Le premier d'entre eux, indépendant du temps,

$$\exp(-q^2\langle x_0^2 \rangle) = \exp\left(-\frac{\hbar q^2}{2m\omega_0^2} \coth \frac{\beta\hbar\omega_0}{2}\right), \quad (3.8)$$

---

<sup>5</sup> L'identité (3.4) est analogue à la formule de théorie des probabilités donnant la valeur moyenne de l'exponentielle d'une variable aléatoire gaussienne centrée.

est appelé facteur de Debye-Waller et noté  $e^{-2W(\mathbf{q})}$ . Le second facteur, qui dépend du temps,

$$\exp(q^2 \langle x_0(t)x_0 \rangle) = \exp\left(\frac{\hbar q^2}{2m\omega_0} [(1+n_0)e^{-i\omega_0 t} + n_0 e^{i\omega_0 t}]\right), \quad (3.9)$$

peut s'écrire sous la forme équivalente :

$$\exp(q^2 \langle x_0(t)x_0 \rangle) = \exp\left(\frac{\hbar q^2}{4m\omega_0 \operatorname{sh} \frac{\beta\hbar\omega_0}{2}} \left[ e^{(-i\omega_0 t + \frac{\beta\hbar\omega_0}{2})} + e^{(i\omega_0 t - \frac{\beta\hbar\omega_0}{2})} \right]\right). \quad (3.10)$$

En posant :

$$y = \frac{\hbar q^2}{2m\omega_0 \operatorname{sh} \frac{\beta\hbar\omega_0}{2}}, \quad (3.11)$$

on peut réécrire l'expression (3.9) de  $\exp(q^2 \langle x_0(t)x_0 \rangle)$  à l'aide du développement en série suivant :

$$\exp\left[\frac{1}{2}y\left(x + \frac{1}{x}\right)\right] = \sum_{n=-\infty}^{\infty} x^n I_n(y), \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \quad (3.12)$$

où les  $I_n(y)$  sont les fonctions de Bessel modifiées de première espèce. On obtient finalement la formule :

$$\langle n(\mathbf{q}, t)n(-\mathbf{q}, 0) \rangle = e^{-2W(\mathbf{q})} \sum_{n=-\infty}^{\infty} I_n(y) e^{\frac{1}{2}n\beta\hbar\omega_0 - in\omega_0 t}. \quad (3.13)$$

### 3.3. Facteur de structure dynamique

Le facteur de structure dynamique correspondant se calcule par transformation de Fourier selon la formule (2.10). On obtient :

$$S(\mathbf{q}, \omega) = 2\pi e^{-2W(\mathbf{q}) + \frac{1}{2}\beta\hbar\omega} \sum_{n=-\infty}^{\infty} I_n(y) \delta(\omega - n\omega_0). \quad (3.14)$$

Le facteur de structure dynamique donné par la formule (3.14) vérifie la relation de l'équilibre détaillé<sup>6</sup>  $S(\mathbf{q}, \omega) = S(\mathbf{q}, -\omega) e^{\beta\hbar\omega}$  (le système possède la symétrie d'inversion).

Dans la somme figurant au second membre de l'équation (3.14), le terme  $n = 0$  correspond à un processus de diffusion élastique au cours duquel il n'y a pas d'échange d'énergie entre le rayonnement et la cible. Les termes  $n = \pm 1$  représentent les contributions à un quantum au facteur de structure dynamique. Les termes avec des valeurs plus élevées de  $|n|$  représentent les contributions à plusieurs quanta.

<sup>6</sup> Pour le montrer, on utilise la propriété suivante des fonctions de Bessel modifiées :

$$I_{-n}(y) = I_n(y).$$

## Bibliographie

S.W. LOVESEY, *Condensed matter physics : dynamic correlations*, The Benjamin Cummings Publishing Company, Reading, second edition, 1986.

S.W. LOVESEY, *Theory of neutron scattering from condensed matter*, Vol. 1, Oxford University Press, Oxford, 1984.



# Chapitre 13

## Théorie générale de la réponse linéaire

*La théorie de la réponse linéaire est un formalisme général applicable à tout système physique faiblement écarté de l'équilibre. Elle permet d'exprimer les fonctions de réponse linéaire et les susceptibilités généralisées en termes de fonctions de corrélation à l'équilibre des variables dynamiques concernées. Par exemple, dans le cas de la réponse à un champ extérieur appliqué, l'une des deux variables représente la grandeur conjuguée du champ et l'autre la grandeur dont on mesure la valeur moyenne hors d'équilibre. Le calcul des fonctions de réponse linéaire repose sur un développement de perturbations au premier ordre de l'opérateur densité (ou de la fonction de distribution) du système couplé au champ. Les expressions ainsi obtenues constituent les formules de Kubo.*

*Dans ce chapitre, après avoir introduit ce formalisme général et établi les formules de Kubo, on étudie les propriétés de symétrie des fonctions de réponse linéaire et des fonctions de corrélation à l'équilibre. Certaines de ces propriétés dépendent de la façon dont les variables dynamiques concernées se comportent sous l'effet du renversement du temps. Les formules de Kubo de la théorie de la réponse linéaire permettent ainsi de démontrer les relations de réciprocité d'Onsager.*

## 1. Objet de la théorie de la réponse linéaire

Une méthode très couramment utilisée pour effectuer des mesures sur un système physique est de le soumettre à une force extérieure et d'observer la manière dont il y répond. Pour que le résultat d'une telle expérience reflète convenablement les propriétés intrinsèques du système, la perturbation créée par la force doit être suffisamment faible.

Dans ce cadre très général, trois types distincts de mesures peuvent être effectués : des mesures de réponse proprement dite, des mesures de susceptibilité consistant à déterminer 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 au retour du système à l'équilibre. Les résultats de ces trois types de mesure sont décrits respectivement par des fonctions de réponse, des susceptibilités généralisées et des *fonctions de relaxation*. Dans le domaine linéaire, ces quantités ne dépendent que des propriétés du système non perturbé et sont reliées les unes aux autres.

L'objet de la *théorie de la réponse linéaire* est de permettre, pour chaque problème physique spécifique, de déterminer les fonctions de réponse, les susceptibilités généralisées et les fonctions de relaxation. Dans le domaine linéaire, ces quantités s'expriment à l'aide de fonctions de corrélation à l'équilibre des variables dynamiques concernées du système non perturbé. Les expressions correspondantes constituent les *formules de Kubo*. Pour les établir, on se fonde sur un développement au premier ordre de l'opérateur densité du système par rapport à la perturbation créée par le champ extérieur.

## 2. Évolution au premier ordre de l'opérateur densité

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 d'un gaz ou d'un liquide, on utilise des équations microscopiques classiques). Nous adopterons la représentation de Schrödinger (ou le point de vue classique analogue), dans laquelle les propriétés d'un système sont déterminées à l'aide de son opérateur densité (ou de sa fonction de distribution dans l'espace des phases). Ce sont ces quantités dont nous allons, pour commencer, déterminer l'évolution au premier ordre en perturbations.

### 2.1. Réponse d'un système isolé

On considère un système physique, initialement à l'équilibre thermodynamique et décrit par un hamiltonien  $H_0$  indépendant du temps. L'opérateur densité correspondant est désigné par  $\rho_0$ . Pour un système en équilibre avec

un thermostat à la température  $T$ ,  $\rho_0$  est l'opérateur densité canonique<sup>1</sup> :

$$\rho_0 = \frac{1}{Z} e^{-\beta H_0}, \quad \beta = (kT)^{-1}. \quad (2.1)$$

À partir d'un instant initial  $t_0$  (que l'on fera tendre *in fine* vers  $-\infty$ ), on isole le système du thermostat et on lui applique un champ extérieur  $a(t)$ , supposé uniforme dans l'espace<sup>2</sup>. La perturbation est décrite par le hamiltonien<sup>3</sup> :

$$H_1(t) = -a(t)A, \quad (2.2)$$

où  $A$  est l'opérateur hermitique<sup>4</sup> associé à la grandeur conjuguée du champ  $a(t)$ . Le hamiltonien du système perturbé est :

$$H = H_0 + H_1(t). \quad (2.3)$$

Pour  $t > t_0$ , le système est isolé. Son opérateur densité  $\rho(t)$  obéit à l'équation de Liouville-von Neumann :

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = -i\mathcal{L}\rho(t), \quad (2.4)$$

où  $\mathcal{L}$  désigne l'opérateur de Liouville associé au hamiltonien total<sup>5</sup>. Nous nous proposons de déterminer, au premier ordre en perturbations, la solution de l'équation (2.4) satisfaisant à la condition initiale  $\rho(t_0) = \rho_0$ .

## 2.2. Évolution de l'opérateur densité en régime linéaire

L'opérateur de Liouville est la somme de deux termes :

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}_0 + \mathcal{L}_1. \quad (2.5)$$

<sup>1</sup> Il s'agit de la situation la plus fréquente, c'est pourquoi nous ferons couramment cette hypothèse par la suite. Toutefois, en principe, dans la théorie de Kubo, la distribution à l'équilibre n'est pas nécessairement la distribution canonique.

<sup>2</sup> Le cas d'un champ non uniforme sera traité au paragraphe 9.

<sup>3</sup> 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 généralisées qui donnent lieu à un flux de chaleur ou à un flux de particules. De telles forces sont appelées *forces thermiques* internes. L'étude de la réponse à ce type de forces sera abordée au chapitre 16.

<sup>4</sup> De manière générale, le hamiltonien de perturbation  $H_1(t)$  peut se présenter comme une somme du type  $-\sum_i a_i(t)A_i$ . L'effet de chacun des termes de la somme peut être étudié séparément en régime linéaire. Dans une telle situation, chacun des opérateurs  $A_i$  n'est pas nécessairement hermitique (l'hermiticité globale de  $H_1(t)$  exige seulement que, si  $A_i = A_j^\dagger$ , l'on ait  $a_i = a_j^*$ ).

<sup>5</sup> Nous utilisons dans cette première étape le formalisme de l'opérateur de Liouville, qui permet de traiter formellement d'une manière unifiée les problèmes classiques et quantiques. Nous emploierons dans tous les cas le terme d'opérateur densité et la notation  $\rho(t)$  (pour un système classique, il s'agira en fait de la fonction de distribution dans l'espace des phases).

Cette décomposition correspond à la décomposition (2.3) du hamiltonien. De même, l'opérateur densité peut s'écrire sous la forme :

$$\rho(t) = \rho_0 + \delta\rho(t). \quad (2.6)$$

En substituant les expressions (2.5) et (2.6) de  $\mathcal{L}$  et de  $\rho(t)$  dans l'équation (2.4), il vient, puisque  $i\mathcal{L}_0\rho_0 = 0$  :

$$\frac{d\delta\rho(t)}{dt} = -i\mathcal{L}_1\rho_0 - i\mathcal{L}_0\delta\rho(t) - i\mathcal{L}_1\delta\rho(t). \quad (2.7)$$

Le dernier terme du second membre de l'équation (2.7) est d'ordre supérieur. Pour obtenir la correction au premier ordre à  $\rho_0$ , on a donc à résoudre l'équation d'évolution :

$$\frac{d\delta\rho(t)}{dt} = -i\mathcal{L}_1\rho_0 - i\mathcal{L}_0\delta\rho(t), \quad (2.8)$$

avec la condition initiale  $\delta\rho(t_0) = 0$ .

Pour cela, posons  $\delta\rho(t) = e^{-i\mathcal{L}_0 t} F(t)$ . L'équation d'évolution de  $F(t)$  s'écrit :

$$\frac{dF(t)}{dt} = -ie^{i\mathcal{L}_0 t} \mathcal{L}_1\rho_0. \quad (2.9)$$

La solution de l'équation (2.9) correspondant à la condition initiale  $F(t_0) = 0$  est :

$$F(t) = -i \int_{t_0}^t e^{i\mathcal{L}_0 t'} \mathcal{L}_1\rho_0 dt'. \quad (2.10)$$

On en déduit l'expression de  $\delta\rho(t)$  :

$$\delta\rho(t) = -i \int_{t_0}^t e^{-i\mathcal{L}_0(t-t')} \mathcal{L}_1\rho_0 dt'. \quad (2.11)$$

La simplification majeure provenant de l'hypothèse de linéarité est la présence de l'opérateur de Liouville non perturbé dans l'exposant de l'opérateur d'évolution.

À ce stade, il convient de préciser la signification<sup>6</sup> de  $\mathcal{L}_1\rho_0$  :

$$\mathcal{L}_1\rho_0 = \frac{1}{\hbar} [H_1, \rho_0]. \quad (2.12)$$

La formule (2.11) s'écrit donc :

$$\delta\rho(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t e^{-i\mathcal{L}_0(t-t')} [H_1, \rho_0] dt', \quad (2.13)$$

---

<sup>6</sup> Les notations du cas quantique étant plus familières, c'est ce dernier que nous choisissons de développer ici, le cas classique étant traité en appendice à la fin de ce chapitre.

soit, en tenant compte de l'expression (2.2) du hamiltonien de perturbation :

$$\delta\rho(t) = \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t a(t') e^{-i\mathcal{L}_0(t-t')} [A, \rho_0] dt'. \quad (2.14)$$

Dans la formule (2.14), 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 non sur  $\rho_0$ , puisque  $\rho_0$  et  $H_0$  commutent. On a donc :

$$\delta\rho(t) = \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t a(t') [A^I(t' - t), \rho_0] dt', \quad (2.15)$$

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  $A$  en représentation d'interaction (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 :

$$\delta\rho(t) = \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t a(t') [A^I(t' - t), \rho_0] dt'. \quad (2.16)$$

### 3. Fonction de réponse linéaire

#### 3.1. Formule de Kubo

On s'intéresse à l'effet de la perturbation décrite par  $H_1(t)$  sur l'évolution temporelle de la valeur moyenne hors d'équilibre  $\langle B(t) \rangle_a$  d'une grandeur physique représentée par un opérateur hermitique  $B$ . Cette moyenne s'écrit en représentation de Schrödinger sous la forme :

$$\langle B(t) \rangle_a = \text{Tr}[\rho(t)B]. \quad (3.1)$$

On obtient, en utilisant la décomposition (2.6) de l'opérateur densité,

$$\langle B(t) \rangle_a = \langle B \rangle + \text{Tr}[\delta\rho(t)B], \quad (3.2)$$

où  $\langle B \rangle = \text{Tr}(\rho_0 B)$  désigne la valeur moyenne de  $B$  à l'équilibre. On suppose pour simplifier que  $B$  est centrée, c'est-à-dire que  $\langle B \rangle = 0$ .

Dans ces conditions, on déduit de la formule (2.16) pour  $\delta\rho(t)$  l'expression au premier ordre en perturbations de  $\langle B(t) \rangle_a$  :

$$\langle B(t) \rangle_a = \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t a(t') \text{Tr}([A^I(t' - t), \rho_0]B) dt'. \quad (3.3)$$

Il vient, en utilisant l'invariance de la trace par permutation circulaire des opérateurs :

$$\langle B(t) \rangle_a = \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t a(t') \text{Tr}([B, A^I(t' - t)]\rho_0) dt'. \quad (3.4)$$

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<sup>7</sup> :

$$\langle B(t) \rangle_a = \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t a(t') \langle [B^I(t - t'), A] \rangle dt'. \quad (3.5)$$

La réponse  $\langle B(t) \rangle_a$  au premier ordre en perturbations est de la forme :

$$\langle B(t) \rangle_a = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\chi}_{BA}(t - t') a(t') dt'. \quad (3.6)$$

La formule (3.5) montre que la fonction de réponse linéaire  $\tilde{\chi}_{BA}(t)$  s'exprime à l'aide d'une valeur moyenne à l'équilibre d'un commutateur de variables dynamiques du système non perturbé. L'une de ces variables,  $A$ , représente la grandeur conjuguée du champ appliqué, l'autre,  $B$ , la grandeur dont on mesure la valeur moyenne hors d'équilibre.

L'expression obtenue pour la fonction de réponse,

$$\tilde{\chi}_{BA}(t) = \frac{i}{\hbar} \Theta(t) \langle [B(t), A] \rangle, \quad (3.7)$$

où  $\Theta(t)$  désigne la fonction de Heaviside, est la *formule de Kubo*<sup>8</sup> pour  $\tilde{\chi}_{BA}(t)$ . La moyenne figurant dans la formule (3.7) est une moyenne à l'équilibre calculée à l'aide de l'opérateur densité  $\rho_0$ . Si l'un ou l'autre des opérateurs  $A$  ou  $B$  commute avec  $H_0$ , la fonction de réponse linéaire  $\tilde{\chi}_{BA}(t)$  s'annule.

### 3.2. Expression de $\tilde{\chi}_{BA}(t)$ à l'aide des états propres et des valeurs propres de $H_0$

On désigne par  $\{|\phi_n\rangle\}$  une base d'états propres de  $H_0$ , d'énergies  $\epsilon_n$  (les niveaux sont supposés non dégénérés). C'est aussi une base d'états propres

<sup>7</sup> Tandis que  $\langle B(t) \rangle_a$  désigne la valeur moyenne hors d'équilibre de  $B$ , une quantité telle que  $\langle [B^I(t - t'), A] \rangle$  désigne une moyenne à l'équilibre d'un commutateur de variables dynamiques en représentation d'interaction. Aucune erreur d'interprétation 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.

<sup>8</sup> La formule classique analogue à la formule (3.7) est démontrée en appendice à la fin de ce chapitre.

de  $\rho_0$ , puisque  $\rho_0$  et  $H_0$  commutent. On peut réécrire la formule (3.7) sous la forme :

$$\tilde{\chi}_{BA}(t) = \frac{i}{\hbar} \Theta(t) \sum_n \langle \phi_n | [B(t), A] \rho_0 | \phi_n \rangle, \quad (3.8)$$

soit<sup>9</sup>, en désignant par  $\Pi_n = \langle \phi_n | \rho_0 | \phi_n \rangle$  la population à l'équilibre de l'état  $|\phi_n\rangle$  :

$$\tilde{\chi}_{BA}(t) = \frac{i}{\hbar} \Theta(t) \sum_{n,q} \Pi_n (B_{nq} A_{qn} e^{i\omega_{nq}t} - A_{nq} B_{qn} e^{i\omega_{qn}t}). \quad (3.9)$$

On peut aussi écrire, en intervertissant les indices  $n$  et  $q$  dans la deuxième somme au second membre de l'équation (3.9) :

$$\tilde{\chi}_{BA}(t) = \frac{i}{\hbar} \Theta(t) \sum_{n,q} (\Pi_n - \Pi_q) B_{nq} A_{qn} e^{i\omega_{nq}t}. \quad (3.10)$$

Ainsi, la fonction de réponse  $\tilde{\chi}_{BA}(t)$  apparaît comme une superposition d'exponentielles imaginaires oscillant aux fréquences angulaires de Bohr du système non perturbé. Pour un système possédant un nombre fini de degrés de liberté, le spectre de  $H_0$  est discret, et il en est de même du spectre de Fourier de  $\tilde{\chi}_{BA}(t)$ . 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 en ce sens une « mémoire » infiniment longue<sup>10</sup>. Nous allons illustrer cette propriété de la fonction de réponse sur deux exemples simples.

• *Oscillateur harmonique*

La fonction de réponse  $\tilde{\chi}_{xx}(t)$  du déplacement d'un oscillateur harmonique de masse  $m$  et de fréquence angulaire propre  $\omega_0$  est une fonction sinusoidale oscillant à la fréquence angulaire  $\omega_0$  :

$$\tilde{\chi}_{xx}(t) = \Theta(t) \frac{\sin \omega_0 t}{m\omega_0}. \quad (3.11)$$

• *Atome perturbé par un champ électrique*

Revenons sur l'exemple de la fonction de réponse  $\tilde{\chi}_{xx}(t)$  permettant de calculer la polarisation d'un système atomique perturbé par un champ électrique dans le cas où l'atome non perturbé se trouve dans son état fondamental  $|\phi_0\rangle$ .

---

<sup>9</sup> Dans la formule (3.9), les quantités  $\omega_{nq} = (\epsilon_n - \epsilon_q)/\hbar$  sont les fréquences angulaires de Bohr du système non perturbé.

<sup>10</sup> Il s'agit ici d'un système fini décrit par un hamiltonien. Ceci exclut un système tel que l'oscillateur amorti par frottement visqueux, dont la fonction de réponse du déplacement tend vers zéro lorsque  $t \rightarrow \infty$ .

L'opérateur densité correspondant est le projecteur  $\rho_0 = |\phi_0\rangle\langle\phi_0|$ . Il s'agit donc d'un calcul à température nulle.

Les formules (3.7) et (3.9) s'écrivent simplement dans ce cas :

$$\tilde{\chi}_{xx}(t) = \frac{i}{\hbar} \Theta(t) \langle \phi_0 | [x(t), x] | \phi_0 \rangle, \quad (3.12)$$

et (les populations des différents niveaux étant  $\Pi_0 = 1, \Pi_{n \neq 0} = 0$ ) :

$$\tilde{\chi}_{xx}(t) = \frac{i}{\hbar} \Theta(t) \sum_n (x_{0n} x_{n0} e^{i\omega_{0n}t} - x_{0n} x_{n0} e^{i\omega_{n0}t}). \quad (3.13)$$

Ainsi, la fonction de réponse de la polarisation d'un atome, initialement dans son état fondamental  $|\phi_0\rangle$  et perturbé par un champ électrique, est une somme de fonctions sinusoïdales :

$$\tilde{\chi}_{xx}(t) = \Theta(t) \frac{2}{\hbar} \sum_n |\langle \phi_0 | x | \phi_n \rangle|^2 \sin \omega_{n0} t. \quad (3.14)$$

La formule (3.14) est en accord avec le résultat du calcul direct effectué précédemment.

On vérifie sur ces deux exemples que, dans un système fini, la fonction de réponse ne tend pas vers zéro lorsque  $t \rightarrow \infty$ . Dans un système infini en revanche, le spectre de Fourier de la fonction de réponse est continu. Celle-ci tend donc vers zéro lorsque  $t \rightarrow \infty$ .

#### 4. Relation avec la fonction de corrélation canonique

On s'intéresse ici à un système initialement en équilibre avec un thermostat à la température  $T$ , pour lequel  $\rho_0$  est l'opérateur densité canonique (2.1). La population à l'équilibre de l'état  $|\phi_n\rangle$  est donc :

$$\Pi_n = \frac{1}{Z} e^{-\beta \epsilon_n}. \quad (4.1)$$

Dans ces conditions, la valeur moyenne  $\langle [B(t), A] \rangle$  intervenant dans la formule (3.7) peut être réécrite de façon plus simple (sans commutateur).

Pour calculer  $\langle [B(t), A] \rangle = \text{Tr}([A, \rho_0] B(t))$ , on utilise l'identité suivante<sup>11</sup> :

$$[A, e^{-\beta H_0}] = e^{-\beta H_0} \int_0^\beta e^{\lambda H_0} [H_0, A] e^{-\lambda H_0} d\lambda. \quad (4.2)$$

<sup>11</sup> On peut vérifier l'identité (4.2) en calculant les éléments de matrice des deux membres sur la base  $\{|\phi_n\rangle\}$ .

Compte tenu de la formule (4.2) et de l'équation d'évolution de l'opérateur  $A$  ( $i\hbar\dot{A} = [A, H_0]$ ), 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 (3.7) apparaît ainsi sous la forme :

$$\tilde{\chi}_{BA}(t) = \Theta(t) \int_0^\beta \langle e^{\lambda H_0} \dot{A} e^{-\lambda H_0} B(t) \rangle d\lambda. \quad (4.4)$$

On introduit la *fonction de corrélation canonique* de Kubo  $\tilde{K}_{BA}(t)$ , définie de la façon suivante :

$$\tilde{K}_{BA}(t) = \frac{1}{\beta} \int_0^\beta \langle A(-i\hbar\lambda) B(t) \rangle d\lambda. \quad (4.5)$$

Dans la formule (4.5),  $A(-i\hbar\lambda) = e^{\lambda H_0} A e^{-\lambda H_0}$  désigne l'opérateur  $A$  en représentation d'interaction au temps imaginaire  $-i\hbar\lambda$ .

La formule (4.4) montre que la fonction de réponse  $\tilde{\chi}_{BA}(t)$  d'un système initialement en équilibre avec un thermostat à la température  $T$  s'exprime en termes de la fonction de corrélation canonique<sup>12</sup> de  $B$  avec  $\dot{A}$  :

$$\tilde{\chi}_{BA}(t) = \beta\Theta(t)\tilde{K}_{B\dot{A}}(t). \quad (4.6)$$

## 5. Susceptibilité généralisée

La réponse linéaire  $\langle B(t) \rangle_a$  à un champ appliqué  $a(t)$  de transformée de Fourier  $a(\omega)$ , conjugué d'une grandeur  $A$ , a pour transformée de Fourier :

$$\langle B(\omega) \rangle_a = \chi_{BA}(\omega)a(\omega). \quad (5.1)$$

La susceptibilité généralisée  $\chi_{BA}(\omega)$  est la transformée de Fourier au sens des distributions de la fonction de réponse  $\tilde{\chi}_{BA}(t)$ . Pour l'obtenir, on calcule tout d'abord :

$$\chi_{BA}(\omega + i\epsilon) = \int_0^\infty \tilde{\chi}_{BA}(t) e^{i\omega t} e^{-\epsilon t} dt, \quad (5.2)$$

<sup>12</sup> La formule classique correspondant à la formule (4.6) est démontrée en appendice à la fin de ce chapitre.

puis :

$$\chi_{BA}(\omega) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \chi_{BA}(\omega + i\epsilon), \quad (5.3)$$

Si l'on exprime  $\tilde{\chi}_{BA}(t)$  à l'aide de la formule (3.10), on obtient pour  $\chi_{BA}(\omega)$  l'expression :

$$\chi_{BA}(\omega) = \frac{1}{\hbar} \sum_{n,q} (\Pi_n - \Pi_q) B_{nq} A_{qn} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{\omega_{qn} - \omega - i\epsilon}. \quad (5.4)$$

Il est utile,  $z$  étant l'affixe d'un point du demi-plan complexe supérieur, d'introduire la transformée de Fourier-Laplace  $\chi_{BA}(z)$  de  $\tilde{\chi}_{BA}(t)$  :

$$\chi_{BA}(z) = \int_0^\infty \tilde{\chi}_{BA}(t) e^{izt} dt, \quad \Im m z > 0. \quad (5.5)$$

En utilisant une fois encore la formule (3.10), on obtient :

$$\chi_{BA}(z) = \frac{1}{\hbar} \sum_{n,q} (\Pi_n - \Pi_q) B_{nq} A_{qn} \frac{1}{\omega_{qn} - z}. \quad (5.6)$$

La formule (5.6) fait apparaître les singularités de  $\chi_{BA}(z)$  : à chaque fréquence angulaire de Bohr  $\omega_{qn}$  du système est associé un pôle de  $\chi_{BA}(z)$  sur l'axe réel. Pour un système fini décrit par un hamiltonien, les pôles de  $\chi_{BA}(z)$  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 un prolongement analytique direct de la formule (5.6). Revenons à ce propos sur les deux exemples considérés précédemment.

- *Oscillateur harmonique*

On a, pour tout  $z \neq \pm\omega_0$  :

$$\chi_{xx}(z) = \frac{1}{2m\omega_0} \left( -\frac{1}{z - \omega_0} + \frac{1}{z + \omega_0} \right). \quad (5.7)$$

- *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  $z \neq \pm\omega_{n0}$  :

$$\chi_{xx}(z) = \frac{1}{\hbar} \sum_n |\langle \phi_0 | x | \phi_n \rangle|^2 \left( -\frac{1}{z - \omega_{n0}} + \frac{1}{z + \omega_{n0}} \right). \quad (5.8)$$

De manière générale, lorsque la taille du système tend vers l'infini, les pôles de  $\chi_{BA}(z)$  se resserrent. À la limite d'un système infini, ils forment un continuum. L'ensemble discret de pôles situés sur l'axe réel devient alors une coupure et la formule (5.6) n'est valable que pour  $\Im m z \neq 0$ . Il convient alors d'introduire une fonction caractérisant la densité de pôles sur l'axe réel en fonction de  $\omega$  : c'est la *fonction spectrale*  $\xi_{BA}(\omega)$ .

## 6. Fonction spectrale

### 6.1. Définition

La fonction spectrale  $\xi_{BA}(\omega)$  est définie par :

$$\xi_{BA}(\omega) = \frac{\pi}{\hbar} \sum_{n,q} (\Pi_n - \Pi_q) B_{nq} A_{qn} \delta(\omega_{qn} - \omega). \quad (6.1)$$

Seuls les termes avec  $n \neq q$  de la double somme au second membre de la formule (6.1) fournissent une contribution non nulle à  $\xi_{BA}(\omega)$ . Comme la fonction de réponse, la fonction spectrale s'annule si l'un ou l'autre des opérateurs  $A$  ou  $B$  commute avec  $H_0$ .

Les opérateurs  $A$  et  $B$  ayant été supposés hermitiques, on a la propriété :

$$\xi_{BA}^*(\omega) = \xi_{AB}(\omega). \quad (6.2)$$

### 6.2. Transformée de Fourier inverse

La transformée de Fourier inverse de  $\xi_{BA}(\omega)$  est, par définition :

$$\tilde{\xi}_{BA}(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \xi_{BA}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega. \quad (6.3)$$

En reportant dans la formule (6.3) l'expression (6.1) de  $\xi_{BA}(\omega)$ , on démontre la formule :

$$\tilde{\xi}_{BA}(t) = \frac{1}{2\hbar} \langle [B(t), A] \rangle. \quad (6.4)$$

En comparant la formule (6.4) avec la formule de Kubo (3.7) pour la fonction de réponse, on vérifie la relation :

$$\tilde{\chi}_{BA}(t) = 2i\Theta(t)\tilde{\xi}_{BA}(t). \quad (6.5)$$

Dans le cas particulier  $B = A$ , on a  $\xi_{AA}(\omega) = \chi''_{AA}(\omega)$ .

### 6.3. Représentation spectrale de $\chi_{BA}(z)$

Les formules (5.6) et (6.1) montrent que l'on peut écrire une représentation spectrale de  $\chi_{BA}(z)$  en termes de  $\xi_{BA}(\omega)$  :

$$\chi_{BA}(z) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\xi_{BA}(\omega)}{\omega - z} d\omega. \quad (6.6)$$

À la différence de la définition intégrale (5.5), valable seulement pour  $\Im m z > 0$ , la représentation spectrale (6.6) permet de définir  $\chi_{BA}(z)$  en tout point d'affixe  $z$  situé en dehors de l'axe réel.

On a la propriété (valable pour tout  $z$  en dehors de l'axe réel) :

$$\chi_{BA}^*(z) = \chi_{AB}(z^*). \quad (6.7)$$

Sur l'axe réel, on a, d'après la formule (5.2) et la formule (6.6) (écrite pour  $z = \omega + i\epsilon$ ) :

$$\chi_{BA}(\omega) = \frac{1}{\pi} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int \frac{\xi_{BA}(\omega')}{\omega' - \omega - i\epsilon} d\omega'. \quad (6.8)$$

La fonction  $\chi_{BA}(z)$  définie par la représentation spectrale (6.6) prend des valeurs différentes de part et d'autre de la coupure :

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \chi_{BA}(\omega + i\epsilon) \neq \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \chi_{BA}(\omega - i\epsilon). \quad (6.9)$$

On a :

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \chi_{BA}(\omega + i\epsilon) - \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \chi_{BA}(\omega - i\epsilon) = 2i \xi_{BA}(\omega). \quad (6.10)$$

La fonction spectrale  $\xi_{BA}(\omega)$  représente donc, au facteur  $(2i)^{-1}$  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  $\omega = \Re z$ . Le premier terme du premier membre de l'équation (6.10) 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  $\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \chi_{BA}(\omega - i\epsilon) = \chi_{AB}^*(\omega)$ . La formule (6.10) s'écrit donc :

$$\xi_{BA}(\omega) = \frac{1}{2i} [\chi_{BA}(\omega) - \chi_{AB}^*(\omega)]. \quad (6.11)$$

En général, les susceptibilités  $\chi_{BA}(\omega)$  et  $\chi_{AB}(\omega)$  ne sont pas égales, et la fonction spectrale  $\xi_{BA}(\omega)$  ne s'identifie pas avec la partie imaginaire de  $\chi_{BA}(\omega)$ . Toutefois, dans le cas particulier  $B = A$ , on a :

$$\xi_{AA}(\omega) = \Im m \chi_{AA}(\omega) = \chi_{AA}''(\omega). \quad (6.12)$$

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. Nous donnons ci-dessous son expression dans les deux exemples simples déjà considérés.

- *Oscillateur harmonique*

On a :

$$\xi_{xx}(\omega) = \chi_{xx}''(\omega) = \frac{\pi}{2m\omega_0} [\delta(\omega - \omega_0) - \delta(\omega + \omega_0)]. \quad (6.13)$$

- *Atome perturbé par un champ électrique*

La fonction spectrale  $\xi_{xx}(\omega)$  pour un atome, initialement dans son état fondamental  $|\phi_0\rangle$  et perturbé par un champ électrique, s'écrit :

$$\xi_{xx}(\omega) = \chi''_{xx}(\omega) = \frac{\pi}{\hbar} \sum_n |\langle \phi_0 | x | \phi_n \rangle|^2 [\delta(\omega - \omega_{n0}) - \delta(\omega + \omega_{n0})]. \quad (6.14)$$

## 7. Relaxation

Lors d'une mesure de relaxation, le système est tout d'abord soumis à un champ  $a(t)$  pendant un temps suffisamment long. Le champ est ensuite soudainement coupé. On étudie alors la relaxation d'une grandeur  $B$ , c'est-à-dire la manière dont la valeur moyenne hors d'équilibre  $\langle B(t) \rangle_a$  tend vers la valeur moyenne à l'équilibre<sup>13</sup>  $\langle B \rangle$ . On désigne par  $\delta \langle B(t) \rangle_a$  l'écart à la moyenne  $\langle B(t) \rangle_a - \langle B \rangle$ .

### 7.1. Préparation d'un état hors d'équilibre

À l'instant initial (qui sera pris égal à  $-\infty$ ), le système est en équilibre avec un thermostat. On l'isole alors du thermostat et on lui applique un champ  $a(t)$  de la forme :

$$a(t) = ae^{\eta t} \Theta(-t), \quad \eta > 0. \quad (7.1)$$

Le champ atteint sa valeur finale  $a$  en un temps caractéristique de l'ordre de  $\eta^{-1}$  (Fig. 1). Le système s'écarte ainsi progressivement de l'état d'équilibre initial. Dans la limite  $\eta \rightarrow 0^+$ , la perturbation est établie adiabatiquement.

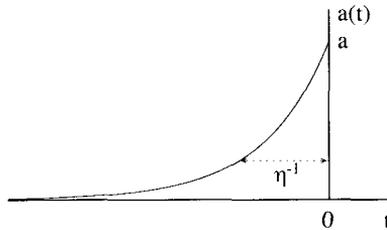


Fig. 1. Le champ  $a(t)$ .

À l'instant  $t = 0$ , on coupe brusquement le champ. Le système évolue alors librement sous l'effet de  $H_0$  seul. Le comportement de  $\delta \langle B(t) \rangle_a$  pour  $t > 0$  décrit la relaxation de  $B$  à partir de l'état hors d'équilibre atteint à  $t = 0$ . Le champ appliqué est supposé suffisamment faible pour que la relaxation puisse être convenablement décrite par une théorie linéaire.

<sup>13</sup> La grandeur  $B$  n'est pas ici supposée centrée.

### 7.2. Détermination de $\delta\langle B(t)\rangle_a$

On a, en régime linéaire,

$$\delta\langle B(t)\rangle_a = a \int_{-\infty}^{\infty} e^{\eta t'} \Theta(-t') \tilde{\chi}_{BA}(t-t') dt', \quad (7.2)$$

soit :

$$\delta\langle B(t)\rangle_a = a e^{\eta t} \int_t^{\infty} \tilde{\chi}_{BA}(t') e^{-\eta t'} dt'. \quad (7.3)$$

À la limite  $\eta \rightarrow 0^+$ , on obtient la formule :

$$\delta\langle B(t)\rangle_a = a \int_t^{\infty} \tilde{\chi}_{BA}(t') dt', \quad (7.4)$$

où l'intégrale  $\int_t^{\infty} \tilde{\chi}_{BA}(t') dt'$  est définie comme  $\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_t^{\infty} \tilde{\chi}_{BA}(t') e^{-\epsilon t'} dt'$ . La formule (7.4) est valable aussi bien pour  $t \leq 0$  que pour  $t \geq 0$ .

• Cas  $t \leq 0$

Pour  $t \leq 0$ , la borne inférieure effective de l'intégrale au second membre de l'équation (7.4) est 0. On a donc :

$$\delta\langle B(t)\rangle_{a,t \leq 0} = a \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_0^{\infty} \tilde{\chi}_{BA}(t) e^{-\epsilon t} dt. \quad (7.5)$$

La formule (7.5) montre que l'écart à l'équilibre de la valeur moyenne de  $B$  pour  $t \leq 0$  ne dépend pas du temps et s'exprime comme le produit de l'amplitude  $a$  du champ appliqué par la susceptibilité statique  $\chi_{BA}(\omega = 0) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_0^{\infty} \tilde{\chi}_{BA}(t) e^{-\epsilon t} dt$  :

$$\delta\langle B(t)\rangle_{a,t \leq 0} = a \chi_{BA}(\omega = 0). \quad (7.6)$$

• Cas  $t \geq 0$

Pour  $t \geq 0$ , on part de la formule (7.4), réécrite sous la forme :

$$\delta\langle B(t)\rangle_{a,t \geq 0} = a \chi_{BA}(\omega = 0) - a \int_0^t \tilde{\chi}_{BA}(t') dt'. \quad (7.7)$$

On calcule le second terme du second membre de l'équation (7.7) en utilisant la formule de Kubo (4.6), réécrite sous la forme :

$$\tilde{\chi}_{BA}(t) = -\Theta(t) \int_0^{\beta} \langle A(-i\hbar\lambda) \dot{B}(t) \rangle d\lambda. \quad (7.8)$$

L'intégration sur le temps une fois effectuée, on obtient à partir de la formule (7.7) l'expression de  $\delta\langle B(t)\rangle_a$  pour  $t \geq 0$  :

$$\bullet \quad \delta\langle B(t)\rangle_{a,t \geq 0} = a \chi_{BA}(\omega = 0) + a \int_0^{\beta} \langle A(-i\hbar\lambda) B(t) \rangle d\lambda - a \int_0^{\beta} \langle A(-i\hbar\lambda) B \rangle d\lambda. \quad (7.9)$$

### 7.3. Formule de Kubo pour la susceptibilité statique

La susceptibilité statique joue un rôle central dans le calcul de  $\delta\langle B(t)\rangle_a$ , aussi bien pour  $t \leq 0$  (formule (7.6)) que pour  $t \geq 0$  (formule (7.9)). On a, en utilisant l'expression (7.8) de la fonction de réponse :

$$\chi_{BA}(\omega = 0) = - \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_0^\infty e^{-\epsilon t} \int_0^\beta \langle A(-i\hbar\lambda) \dot{B}(t) \rangle d\lambda dt. \quad (7.10)$$

Pour en déduire une formule de Kubo pour  $\chi_{BA}(\omega = 0)$ , on effectue une intégration par parties à  $\epsilon > 0$  fini de l'intégrale sur le temps dans la formule (7.10). Il vient :

$$\chi_{BA}(\omega = 0) = \int_0^\beta \langle A(-i\hbar\lambda) B \rangle d\lambda - \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \epsilon \int_0^\infty e^{-\epsilon t} \int_0^\beta \langle A(-i\hbar\lambda) B(t) \rangle d\lambda dt. \quad (7.11)$$

Les éléments de matrice de  $B(t)$  oscillent aux fréquences angulaires de Bohr du système non perturbé. On a donc<sup>14</sup> :

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \epsilon \int_0^\infty e^{-\epsilon t} \int_0^\beta \langle A(-i\hbar\lambda) B(t) \rangle d\lambda dt = \beta \langle A^0 B^0 \rangle. \quad (7.12)$$

Dans la formule (7.12), les opérateurs  $A^0$  et  $B^0$  sont définis<sup>15</sup> par leurs éléments de matrice sur la base propre de  $H_0$  :

$$\langle \phi_n | A^0 | \phi_q \rangle = \begin{cases} \langle \phi_n | A | \phi_q \rangle, & E_n = E_q \\ 0, & E_n \neq E_q. \end{cases} \quad (7.13)$$

On en déduit l'expression de la susceptibilité statique<sup>16</sup> :

$$\chi_{BA}(\omega = 0) = \int_0^\beta \langle A(-i\hbar\lambda) B \rangle d\lambda - \beta \langle A^0 B^0 \rangle. \quad (7.14)$$

La formule (7.14) fait intervenir la fonction de corrélation canonique à temps égaux  $\tilde{K}_{B-B^0, A-A^0}(t=0)$  :

$$\chi_{BA}(\omega = 0) = \beta \tilde{K}_{B-B^0, A-A^0}(t=0). \quad (7.15)$$

<sup>14</sup> On utilise la formule :

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \epsilon \int_0^\infty e^{-\epsilon t + i\nu t} dt = \begin{cases} 0, & \nu \neq 0 \\ 1, & \nu = 0. \end{cases}$$

<sup>15</sup> Si les niveaux d'énergie de  $H_0$  ne sont pas dégénérés, les opérateurs  $A^0$  et  $B^0$  ne possèdent que des éléments diagonaux sur la base propre de  $H_0$ . Ils peuvent alors être appelés *parties diagonales* des opérateurs  $A$  et  $B$  par rapport à  $H_0$ .

<sup>16</sup> Une discussion plus complète de la susceptibilité statique est présentée en appendice à la fin de ce chapitre. On y compare notamment la susceptibilité statique  $\chi_{BA}(\omega = 0)$  avec la susceptibilité isotherme  $\chi_{BA}^T$ .

Si l'un ou l'autre des opérateurs  $A$  ou  $B$  commute avec  $H^0$ , la susceptibilité statique s'annule.

#### 7.4. Fonction de relaxation

Pour  $t \leq 0$ , l'écart à l'équilibre de la valeur moyenne de  $B$  est proportionnel à  $\chi_{BA}(\omega = 0)$  (formule (7.6)). On a donc, en utilisant la formule de Kubo (7.15) :

$$\delta\langle B(t) \rangle_{a,t \leq 0} = a\beta\tilde{K}_{B-B^0, A-A^0}(t=0). \quad (7.16)$$

Pour  $t \geq 0$ , la grandeur  $B$  relaxe. En introduisant la formule de Kubo (7.15) pour  $\chi_{BA}(\omega = 0)$  dans la formule (7.9), on obtient :

$$\delta\langle B(t) \rangle_{a,t \geq 0} = a \int_0^\beta \langle A(-i\hbar\lambda)B(t) \rangle d\lambda - a\beta\langle A^0B^0 \rangle, \quad (7.17)$$

soit :

$$\delta\langle B(t) \rangle_{a,t \geq 0} = a\beta\tilde{K}_{B-B^0, A-A^0}(t). \quad (7.18)$$

Ainsi, la relaxation de  $B$  pour  $t \geq 0$  fait intervenir la fonction de corrélation canonique  $\tilde{K}_{B-B^0, A-A^0}(t)$ . La formule (7.18) est la formule de Kubo pour la relaxation.

On peut introduire la fonction de relaxation  $\Phi_{BA}(t)$ , définie pour  $t \geq 0$  par :

$$\Phi_{BA}(t) = \beta\tilde{K}_{B-B^0, A-A^0}(t), \quad t \geq 0. \quad (7.19)$$

On a :

$$\delta\langle B(t) \rangle_{a,t \geq 0} = a\Phi_{BA}(t). \quad (7.20)$$

D'après la formule (7.4), la fonction de réponse et la fonction de relaxation sont reliées par :

$$\Phi_{BA}(t) = \int_t^\infty \tilde{\chi}_{BA}(t') dt', \quad t \geq 0. \quad (7.21)$$

On a, inversement :

$$\tilde{\chi}_{BA}(t) = -\frac{d}{dt}\Phi_{BA}(t), \quad \lim_{t \rightarrow \infty} \Phi_{BA}(t) = 0, \quad t \geq 0. \quad (7.22)$$

### 7.5. Lois de relaxation usuelles

Les processus de relaxation peuvent souvent être décrits en termes d'une fonction de relaxation exponentielle :

$$\Phi(t) = e^{-t/\tau}, \quad t \geq 0. \quad (7.23)$$

Il s'agit de la *relaxation de Debye*<sup>17</sup>. La fonction de relaxation (7.23) est complètement caractérisée par le temps de relaxation  $\tau$  et la condition initiale  $\Phi(0) = 1$ .

Dans beaucoup de systèmes cependant<sup>18</sup>, les dynamiques de relaxation s'écartent des lois exponentielles (et sont généralement beaucoup plus lentes). Les processus de relaxation sont alors décrits au moyen de diverses autres fonctions, par exemple à l'aide de la *loi de Kohlrausch-Williams-Watts* (ou *exponentielle étirée*),

$$\Phi(t) = e^{-(t/\tau)^\beta}, \quad 0 < \beta < 1, \quad t \geq 0, \quad (7.24)$$

ou bien d'une loi du type :

$$\Phi(t) = \frac{1}{1 + (t/\tau)^\delta}, \quad \delta > 0, \quad t \geq 0, \quad (7.25)$$

décroissant pour  $t \gg \tau$  comme une loi de puissance.

### 7.6. Détermination des fonctions de corrélation à l'équilibre à partir des fonctions de réponse linéaire

Il s'agit de la problématique inverse de celle qui a été développée jusqu'ici dans ce chapitre : grâce aux formules de Kubo, il est possible d'obtenir les fonctions de corrélation à l'équilibre à partir des fonctions de réponse correspondantes dans une situation faiblement hors d'équilibre, ce qui présente un intérêt pratique dans les cas où ces fonctions de réponse peuvent être déterminées de manière indépendante.

Par exemple, certains problèmes de relaxation en régime linéaire peuvent se traiter en calculant directement à partir des équations linéarisées du mouvement la transformée de Fourier-Laplace  $\delta\langle B(z)\rangle_a$  de  $\delta\langle B(t)\rangle_a$  :

$$\delta\langle B(z)\rangle_a = \int_0^\infty \delta\langle B(t)\rangle_a e^{izt} dt, \quad \Im m z > 0. \quad (7.26)$$

<sup>17</sup> Le modèle de Debye de la relaxation diélectrique est décrit dans le complément 13.A.

<sup>18</sup> Il en est par exemple ainsi dans les verres de spin et les verres structuraux, ainsi que dans d'autres systèmes complexes.

En régime linéaire,  $\delta\langle B(z)\rangle_a$  est reliée à  $\chi_{BA}(z)$ . On obtient en effet, à partir des formules (7.7) et (7.8), la relation<sup>19</sup> :

$$\delta\langle B(z)\rangle_a = \frac{\delta\langle B(t=0)\rangle_a}{iz} \left[ \frac{\chi_{BA}(z)}{\chi_{BA}(z=0)} - 1 \right]. \quad (7.27)$$

En introduisant dans la formule (7.27) l'expression de  $\delta\langle B(z)\rangle_a$  déduite directement des équations du mouvement, on peut obtenir l'expression de  $\chi_{BA}(z)$  et en déduire la fonction de corrélation à l'équilibre intervenant dans la formule de Kubo associée. Cette méthode peut être utilisée pour le calcul des coefficients de transport<sup>20</sup>.

## 8. Symétries des fonctions de réponse et de corrélation

Les symétries du problème étudié permettent d'obtenir un certain nombre de relations vérifiées par les fonctions de réponse linéaire et les fonctions de corrélation à l'équilibre.

Toutes les fonctions intervenant dans la théorie de la réponse linéaire étant reliées les unes aux autres, il suffit d'étudier les propriétés de symétrie de l'une d'entre elles, par exemple celles de la fonction  $\tilde{\xi}_{BA}(t)$  (proportionnelle à la valeur moyenne à l'équilibre  $\langle [B(t), A] \rangle$ ).

### 8.1. Stationnarité. Conjugaison complexe

#### • Stationnarité

Le système non perturbé étant à l'équilibre, la fonction  $\tilde{\xi}_{BA}(t)$  est stationnaire, c'est-à-dire invariante par translation dans le temps. On a donc :

$$\frac{1}{2\hbar} \langle [B(t), A] \rangle = -\frac{1}{2\hbar} \langle [A(-t), B] \rangle, \quad (8.1)$$

c'est-à-dire :

$$\tilde{\xi}_{BA}(t) = -\tilde{\xi}_{AB}(-t). \quad (8.2)$$

On en déduit, par transformation de Fourier :

$$\xi_{BA}(\omega) = -\xi_{AB}(-\omega). \quad (8.3)$$

<sup>19</sup> La formule (7.27) contient la même information que la formule (7.7). 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  $-\sum_i a_i(t)A_i$ .

<sup>20</sup> Les formules de Green-Kubo permettant de calculer les coefficients de transport à partir des fonctions de corrélation à l'équilibre seront établies aux chapitres 15 et 16.

- Conjugaison complexe

Comme :

$$\frac{1}{2\hbar} \langle [B(t), A] \rangle^* = -\frac{1}{2\hbar} \langle [B(t), A] \rangle, \quad (8.4)$$

on a :

$$\tilde{\xi}_{BA}^*(t) = -\tilde{\xi}_{BA}(t), \quad (8.5)$$

et :

$$\xi_{BA}^*(\omega) = -\xi_{BA}(-\omega) = \xi_{AB}(\omega). \quad (8.6)$$

Par suite, si la fonction spectrale  $\xi_{AB}(\omega)$  est invariante lorsque l'on échange les opérateurs  $A$  et  $B$ , c'est une fonction réelle et impaire de  $\omega$ . Si  $\xi_{AB}(\omega)$  change de signe lors de cette permutation, c'est une fonction imaginaire pure et paire de  $\omega$ .

## 8.2. Propriétés liées au renversement du temps

La façon dont se comportent les opérateurs  $A$  et  $B$  ainsi que l'opérateur densité  $\rho_0$  sous l'effet du renversement du temps détermine des propriétés de symétrie supplémentaires des fonctions de réponse et de corrélation.

Avant d'analyser ces propriétés, il convient de caractériser l'effet du renversement du temps sur  $A$  et  $B$ , ainsi que sur  $H_0$  et  $\rho_0$ . En mécanique quantique, on décrit le renversement du temps par un opérateur antiunitaire  $\tau$ . 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 l'égalité  $\langle \tau\phi_n | \tau\phi_q \rangle = \langle \phi_q | \phi_n \rangle$ . 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.

- Signature d'un opérateur

Très souvent, un opérateur  $A$  se transforme sous l'effet du renversement du temps comme :

$$\tau A(t) \tau^\dagger = \epsilon_A A(-t), \quad (8.7)$$

où  $\epsilon_A = \pm 1$ . S'il en est ainsi, l'opérateur  $A$  possède une signature bien définie  $\epsilon_A$  par rapport au renversement du temps. Par exemple, le renversement du temps ne change pas l'opérateur position d'une particule mais renverse son opérateur vitesse :

$$\tau x(t) \tau^\dagger = x(-t), \quad \tau v(t) \tau^\dagger = -v(-t). \quad (8.8)$$

La signature de la position est donc  $\epsilon_x = +1$ , tandis que celle de la vitesse est  $\epsilon_v = -1$ .

• *Effet d'un champ magnétique*

En l'absence de champ magnétique,  $H_0$  et  $\rho_0$  sont invariants par renversement du temps. Cependant,  $H_0$  et  $\rho_0$  peuvent dépendre d'un champ magnétique extérieur  $\mathbf{H}$  brisant cette invariance. Un tel champ est couplé à des grandeurs de signature  $-1$ . On a :

$$\tau H_0(\mathbf{H})\tau^\dagger = H_0(-\mathbf{H}), \quad \tau \rho_0(\mathbf{H})\tau^\dagger = \rho_0(-\mathbf{H}). \quad (8.9)$$

Les opérateurs transformés de  $H_0$  et de  $\rho_0$  par renversement du temps correspondent au hamiltonien et à l'opérateur densité du système dans le champ  $-\mathbf{H}$ .

### 8.3. Relations de réciprocité

On suppose que  $H_0$  et  $\rho_0$  sont invariants par renversement du temps :

$$\tau H_0 \tau^\dagger = H_0, \quad \tau \rho_0 \tau^\dagger = \rho_0. \quad (8.10)$$

On considère des opérateurs  $A$  et  $B$  possédant des signatures bien définies  $\epsilon_A$  et  $\epsilon_B$ . En appliquant les règles relatives au comportement des différents opérateurs par rapport au renversement du temps, on peut démontrer les deux identités suivantes :

$$\begin{cases} \langle B(t)A \rangle = \epsilon_A \epsilon_B \langle A(t)B \rangle \\ \langle AB(t) \rangle = \epsilon_A \epsilon_B \langle BA(t) \rangle. \end{cases} \quad (8.11)$$

On en déduit les relations de réciprocité vérifiées par la fonction  $\tilde{\xi}_{BA}(t)$ ,

$$\tilde{\xi}_{BA}(t) = \epsilon_A \epsilon_B \tilde{\xi}_{AB}(t), \quad (8.12)$$

et, par transformation de Fourier, celles vérifiées par la fonction spectrale :

$$\xi_{BA}(\omega) = \epsilon_A \epsilon_B \xi_{AB}(\omega), \quad (8.13)$$

Compte tenu des formules (8.6), on en déduit que, si les opérateurs  $A$  et  $B$  ont des signatures par renversement du temps identiques, la fonction spectrale  $\xi_{AB}(\omega) = \xi_{BA}(\omega)$  est une fonction réelle et impaire de  $\omega$ , tandis que, si  $A$  et  $B$  ont des signatures différentes, la fonction spectrale  $\xi_{AB}(\omega) = -\xi_{BA}(\omega)$  est une fonction imaginaire pure et paire de  $\omega$ .

En ce qui concerne la fonction de réponse, les relations de réciprocité s'écrivent :

$$\tilde{\chi}_{BA}(t) = \epsilon_A \epsilon_B \tilde{\chi}_{AB}(t). \quad (8.14)$$

En présence d'un champ magnétique  $\mathbf{H}$ , on a :

$$\tilde{\chi}_{BA}(t, \mathbf{H}) = \epsilon_A \epsilon_B \tilde{\chi}_{AB}(t, -\mathbf{H}). \quad (8.15)$$

Ces relations sont vérifiées par le tenseur de conductivité électrique en présence d'un champ magnétique extérieur, ainsi que par le tenseur de susceptibilité magnétique<sup>21</sup>.

Les formules de Kubo de la théorie de la réponse linéaire fournissent donc un moyen microscopique de calculer les coefficients cinétiques. Ceux-ci vérifient les relations de réciprocity d'Onsager ou d'Onsager-Casimir, qui se trouvent ainsi démontrées.

## 9. Phénomènes non uniformes

La formule de Kubo pour la fonction de réponse se généralise au cas où le système est perturbé par un champ extérieur non homogène  $a(\mathbf{r}, t)$ . La perturbation est alors décrite par un hamiltonien de la forme :

$$H_1(t) = - \int d\mathbf{r} a(\mathbf{r}, t) A(\mathbf{r}). \quad (9.1)$$

Dans le domaine linéaire, la moyenne hors d'équilibre d'une grandeur centrée  $B(\mathbf{r})$  s'écrit :

$$\langle B(\mathbf{r}, t) \rangle_a = \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\chi}_{BA}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') a(\mathbf{r}', t') dt'. \quad (9.2)$$

La réponse est dans ce cas à la fois non locale et retardée.

La formule de Kubo généralisant la formule (3.7) du cas homogène s'écrit :

$$\tilde{\chi}_{BA}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') = \frac{i}{\hbar} \Theta(t - t') \langle [B(\mathbf{r}, t), A(\mathbf{r}', t')] \rangle. \quad (9.3)$$

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  $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$ .

Ainsi, dans la théorie de la réponse linéaire, la réponse du système à une perturbation 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 corrélation 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 (ainsi que, le cas échéant, dans l'espace).

<sup>21</sup> Voir le complément 13.B.

## Appendices du chapitre 13

### A1. Réponse linéaire classique

Les formules classiques de la théorie de la réponse linéaire se déduisent des formules quantiques analogues *via* la correspondance :

$$\{ , \} \longleftrightarrow \frac{i}{\hbar} [ , ] \quad (\text{A1.1})$$

entre commutateurs et crochets de Poisson.

Sans faire appel à cette correspondance, nous allons présenter ici une démonstration directe des formules classiques pour la correction du premier ordre à la fonction de distribution ainsi que pour la fonction de réponse linéaire (en nous limitant au cas d'une perturbation spatialement homogène).

#### A1.1. Expression de $\delta\rho(t)$ en mécanique classique

On a :

$$\mathcal{L}_1\rho_0 = -i\{H_1, \rho_0\}. \quad (\text{A1.2})$$

La formule (2.11) s'écrit donc :

$$\delta\rho(t) = - \int_{t_0}^t e^{-i\mathcal{L}_0(t-t')} \{H_1, \rho_0\} dt', \quad (\text{A1.3})$$

soit, en tenant compte de l'expression (2.2) du hamiltonien de perturbation :

$$\delta\rho(t) = \int_{t_0}^t a(t') e^{-i\mathcal{L}_0(t-t')} \{A, \rho_0\} dt'. \quad (\text{A1.4})$$

L'opérateur de Liouville  $\mathcal{L}_0$  n'agit que sur  $A$ . On a donc :

$$\delta\rho(t) = \int_{t_0}^t a(t') \{A(t' - t), \rho_0\} dt', \quad (\text{A1.5})$$

où  $A(t) = e^{i\mathcal{L}_0 t} A$ . Après passage à la limite  $t_0 \rightarrow -\infty$ , il vient :

$$\delta\rho(t) = \int_{-\infty}^t a(t') \{A(t' - t), \rho_0\} dt'. \quad (\text{A1.6})$$

**A1.2. Fonction de réponse linéaire classique : formule de Kubo**

La grandeur  $B$  étant supposée centrée, sa valeur moyenne en présence du champ extérieur est :

$$\langle B(t) \rangle_a = \frac{1}{N!h^{3N}} \int \delta\rho(t) B dqdp. \quad (A1.7)$$

Il vient, en utilisant l'expression (A1.6) de  $\delta\rho(t)$  :

$$\langle B(t) \rangle_a = \frac{1}{N!h^{3N}} \int_{-\infty}^t a(t') dt' \int \{A(t' - t), \rho_0\} B dqdp. \quad (A1.8)$$

En utilisant la propriété<sup>22</sup> :

$$\int \{A, \rho_0\} B dqdp = - \int \{A, B\} \rho_0 dqdp, \quad (A1.9)$$

on obtient :

$$\langle B(t) \rangle_a = \frac{1}{N!h^{3N}} \int_{-\infty}^t a(t') dt' \int \{B, A(t' - t)\} \rho_0 dqdp, \quad (A1.10)$$

soit encore, par translation des arguments temporels de la fonction de corrélation à l'équilibre  $\langle \{B, A(t' - t)\} \rangle = (N!h^{3N})^{-1} \int \{B, A(t' - t)\} \rho_0 dqdp$  :

$$\langle B(t) \rangle_a = \int_{-\infty}^t a(t') \langle \{B(t - t'), A\} \rangle dt'. \quad (A1.11)$$

La formule (A1.11) montre que 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 dynamiques (formule de Kubo) :

$$\tilde{\chi}_{BA}(t) = \Theta(t) \langle \{B(t), A\} \rangle. \quad (A1.12)$$

**A1.3. Expression de  $\tilde{\chi}_{BA}(t)$  en termes de la fonction de corrélation  $\langle B(t)\dot{A} \rangle$** 

Lorsque  $\rho_0$  correspond à l'équilibre canonique, la fonction de réponse donnée par la formule générale (A1.12) peut s'écrire sous la forme plus simple suivante :

$$\tilde{\chi}_{BA}(t) = \beta\Theta(t) \langle B(t)\dot{A} \rangle. \quad (A1.13)$$

<sup>22</sup> L'identité (A1.9) se démontre en utilisant des intégrations par parties et le fait que la fonction de distribution  $\rho_0$  s'annule pour  $q_i = \pm\infty$  ou  $p_i = \pm\infty$ .

Pour démontrer la formule (A1.13), on part de la formule (A1.12). Celle-ci fait intervenir la valeur moyenne du crochet de Poisson  $\{B(t), A\}$ , soit :

$$\langle \{B(t), A\} \rangle = \frac{1}{N!h^{3N}} \int \{B(t), A\} \rho_0 dqdp = \frac{1}{N!h^{3N}} \int \{A, \rho_0\} B(t) dqdp. \quad (A1.14)$$

On a, par définition des crochets de Poisson,

$$\{A, \rho_0\} = \sum_i \left( \frac{\partial A}{\partial p_i} \frac{\partial \rho_0}{\partial q_i} - \frac{\partial A}{\partial q_i} \frac{\partial \rho_0}{\partial p_i} \right), \quad (A1.15)$$

où l'indice  $i$  repère les différents degrés de liberté du système de hamiltonien  $H_0$ . Comme  $\rho_0$  est la fonction de distribution canonique, on a :

$$\frac{\partial \rho_0}{\partial q_i} = -\beta \rho_0 \frac{\partial H_0}{\partial q_i}, \quad \frac{\partial \rho_0}{\partial p_i} = -\beta \rho_0 \frac{\partial H_0}{\partial p_i}, \quad (A1.16)$$

soit :

$$\{A, \rho_0\} = -\beta \rho_0 \{A, H_0\}. \quad (A1.17)$$

Compte tenu de l'équation d'évolution  $\dot{A} = \{H_0, A\}$ , la formule (A1.17) s'écrit :

$$\{A, \rho_0\} = \beta \rho_0 \dot{A}. \quad (A1.18)$$

On obtient finalement l'égalité :

$$\langle \{B(t), A\} \rangle = \beta \langle B(t) \dot{A} \rangle, \quad (A1.19)$$

ce qui démontre la formule (A1.13). Celle-ci se déduit d'ailleurs très directement de l'expression quantique correspondante (formule (4.6)) : en effet, dans le cas classique, les différents opérateurs commutent, et la fonction de corrélation canonique de Kubo  $\tilde{K}_{B\dot{A}}(t)$  s'identifie avec  $\langle B(t) \dot{A} \rangle$ .

## A2. Susceptibilité statique d'un système isolé et susceptibilité isotherme

### A2.1. Susceptibilité statique d'un système isolé

Revenons sur le calcul de  $\chi_{BA}(\omega = 0)$ . La susceptibilité statique est définie comme la transformée de Fourier de  $\tilde{\chi}_{BA}(t)$  à fréquence angulaire nulle :

$$\chi_{BA}(\omega = 0) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_0^\infty \tilde{\chi}_{BA}(t) e^{-\epsilon t} dt. \quad (A2.1)$$

Pour obtenir  $\chi_{BA}(\omega = 0)$ , on utilise la formule de Kubo qui permet d'exprimer la fonction de réponse  $\tilde{\chi}_{BA}(t)$  d'un système isolé en termes de la fonction de corrélation canonique<sup>23</sup>  $\tilde{K}_{B\dot{A}}(t)$  :

$$\tilde{\chi}_{BA}(t) = -\Theta(t) \int_0^\beta \langle A(-i\hbar\lambda) \dot{B}(t) \rangle d\lambda. \quad (A2.2)$$

<sup>23</sup> Ceci suppose que le système est initialement en équilibre avec un thermostat à la température  $T$ .

En reportant l'expression (A2.2) de  $\tilde{\chi}_{BA}(t)$  dans la formule (A2.1), on obtient, l'intégration sur le temps et le passage à la limite  $\epsilon \rightarrow 0^+$  une fois effectués :

$$\chi_{BA}(\omega = 0) = \int_0^\beta \langle A(-i\hbar\lambda)B \rangle d\lambda - \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^\beta \langle A(-i\hbar\lambda)B(t) \rangle d\lambda. \quad (A2.3)$$

On peut montrer<sup>24</sup> que, dans la limite  $t \rightarrow \infty$ , ne subsistent dans le second terme du second membre de l'équation (A2.3) que les éléments de matrice entre états propres de même énergie des opérateurs  $A$  et  $B$ . On a donc :

$$\chi_{BA}(\omega = 0) = \int_0^\beta \langle A(-i\hbar\lambda)B \rangle d\lambda - \beta \langle A^0 B^0 \rangle, \quad (A2.4)$$

soit, en termes de la fonction de corrélation canonique à temps égaux des opérateurs  $A - A^0$  et  $B - B^0$  :

$$\chi_{BA}(\omega = 0) = \beta \tilde{K}_{B-B^0, A-A^0}(t = 0). \quad (A2.5)$$

L'expression (A2.5), obtenue à l'aide de la formule de Kubo pour la fonction de réponse, est celle de la susceptibilité statique d'un système isolé.

La susceptibilité statique n'est pas nécessairement égale à une susceptibilité thermodynamique. Dans ce qui suit, nous allons définir et déterminer la susceptibilité isotherme  $\chi_{BA}^T$ , et examiner dans quelles conditions physiques il est possible d'identifier  $\chi_{BA}(\omega = 0)$  et  $\chi_{BA}^T$ .

### A2.2. Susceptibilité isotherme

La susceptibilité isotherme correspond en effet à une situation physique différente de la précédente : le système soumis au champ appliqué n'est pas isolé de l'extérieur, mais reste constamment en contact avec un thermostat à la température  $T$ .

Pour calculer  $\chi_{BA}^T$ , on suppose que le système, tout en étant en contact avec le thermostat, est soumis à un champ extérieur  $a$  indépendant du temps. Son hamiltonien s'écrit donc :

$$H = H_0 - aA. \quad (A2.6)$$

---

<sup>24</sup> On utilise le théorème d'Abel,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^\beta \langle A(-i\hbar\lambda)B(t) \rangle d\lambda = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \epsilon \int_0^\infty e^{-\epsilon t} \int_0^\beta \langle A(-i\hbar\lambda)B(t) \rangle d\lambda,$$

et l'identité :

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \epsilon \int_0^\infty e^{-\epsilon t} \int_0^\beta \langle A(-i\hbar\lambda)B(t) \rangle d\lambda dt = \beta \langle A^0 B^0 \rangle.$$

En régime linéaire, la susceptibilité isotherme correspondant à la réponse de la grandeur  $B$  à la perturbation créée par le champ  $a$  est définie de la façon suivante :

$$\chi_{BA}^T = \lim_{a \rightarrow 0} \frac{\langle B \rangle_a - \langle B \rangle}{a}. \quad (\text{A2.7})$$

Dans la formule (A2.7),  $\langle B \rangle_a$  désigne la valeur moyenne de  $B$  à l'équilibre en présence du champ appliqué :

$$\langle B \rangle_a = \frac{\text{Tr}[B e^{-\beta(H_0 - aA)}]}{\text{Tr}[e^{-\beta(H_0 - aA)}]}. \quad (\text{A2.8})$$

De même,  $\langle B \rangle$  est la valeur moyenne de  $B$  à l'équilibre en l'absence de champ :

$$\langle B \rangle = \frac{\text{Tr}(B e^{-\beta H_0})}{\text{Tr}(e^{-\beta H_0})}. \quad (\text{A2.9})$$

Pour calculer  $\langle B \rangle_a$  au premier ordre, on écrit le développement à cet ordre de l'exponentielle  $e^{-\beta(H_0 - aA)}$ , soit :

$$e^{-\beta(H_0 - aA)} = e^{-\beta H_0} \left[ 1 + a \int_0^\beta A(-i\hbar\lambda) d\lambda + O(a^2) \right], \quad (\text{A2.10})$$

et l'on en déduit le développement au premier ordre de l'opérateur densité à l'équilibre en présence du champ :

$$\frac{e^{-\beta(H_0 - aA)}}{\text{Tr}[e^{-\beta(H_0 - aA)}]} \simeq \frac{e^{-\beta H_0}}{\text{Tr}[e^{-\beta H_0}]} \left( 1 + a \int_0^\beta [A(-i\hbar\lambda) - \langle A \rangle] d\lambda \right). \quad (\text{A2.11})$$

Dans la formule (A2.11),  $\langle A \rangle$  désigne la valeur moyenne de  $A$  à l'équilibre en l'absence de champ. On déduit alors de la formule (A2.7) l'expression de la susceptibilité isotherme :

$$\chi_{BA}^T = \int_0^\beta \langle A(-i\hbar\lambda) B \rangle d\lambda - \beta \langle A \rangle \langle B \rangle. \quad (\text{A2.12})$$

La formule (A2.12) fait intervenir la fonction de corrélation canonique à temps égaux des opérateurs  $A - \langle A \rangle$  et  $B - \langle B \rangle$  :

$$\chi_{BA}^T = \beta \tilde{K}_{B - \langle B \rangle, A - \langle A \rangle}(t = 0). \quad (\text{A2.13})$$

Dans le cas particulier  $B = A$ , la susceptibilité isotherme est égale à la fonction de corrélation canonique à temps égaux des fluctuations de  $A$  :

$$\chi_{AA}^T = \beta \tilde{K}_{A - \langle A \rangle, A - \langle A \rangle}(t = 0). \quad (\text{A2.14})$$

Dans le cas classique, la formule (A2.14) permet de relier  $\chi_{AA}^T$  à la variance des fluctuations de  $A$  à l'équilibre en l'absence de champ :

$$\chi_{AA}^T = \beta \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle. \quad (\text{A2.15})$$

### A2.3. Discussion

La comparaison entre la susceptibilité statique d'un système isolé calculée *via* la formule de Kubo et la susceptibilité isotherme met en évidence le fait que ces deux quantités sont en principe différentes.

Comme le montrent les formules (A2.4) et (A2.12),  $\chi_{BA}(\omega = 0)$  et  $\chi_{BA}^T$  ne sont égales que si l'on a l'identité :

$$\langle A^0 B^0 \rangle = \langle A \rangle \langle B \rangle. \quad (\text{A2.16})$$

La condition (A2.16) s'écrit aussi :

$$\lim_{t \rightarrow -\infty} \int_0^\beta \langle A(-i\hbar\lambda) B(t) \rangle d\lambda = \beta \langle A \rangle \langle B \rangle. \quad (\text{A2.17})$$

Cette dernière égalité est une hypothèse physiquement raisonnable, reliée aux propriétés d'ergodicité des variables dynamiques concernées. Elle n'est pas vérifiée *a priori* de façon générale. Elle l'est toutefois dans les systèmes possédant un très grand nombre de degrés de liberté.

## Bibliographie

P.M. CHAIKIN and T.C. LUBENSKY, *Principles of condensed matter physics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.

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, M. TODA and N. HASHITSUME, *Statistical physics II : nonequilibrium statistical mechanics*, Springer-Verlag, Berlin, second edition, 1991.

S.W. LOVESEY, *Condensed matter physics : dynamic correlations*, The Benjamin Cummings Publishing Company, Reading, second edition, 1986.

P.C. MARTIN, *Measurements and correlation functions*, Cours des Houches 1967 (C. DE WITT and R. BALIAN Editors), Gordon and Breach, New York, 1968.

M. PLISCHKE and B. BERGERSEN, *Equilibrium statistical physics*, World Scientific, Singapore, second edition, 1994.

L.E. REICHL, *A modern course in statistical physics*, Wiley, New York, second edition, 1998.

D. ZUBAREV, V. MOROZOV and G. RÖPKE, *Statistical mechanics of nonequilibrium processes*, Vol. 2 : *Relaxation and hydrodynamic processes*, Akademie Verlag, Berlin, 1997.

R. ZWANZIG, *Nonequilibrium statistical mechanics*, Oxford University Press, Oxford, 2001.

## Références

R. KOHLRAUSCH, *Annalen der Physik* **12**, 393 (1847).

P. DEBYE, *Polare Molekeln*, Hirzel, Leipzig, 1929.

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, The fluctuation-dissipation theorem, *Rep. Prog. Phys.* **29**, 255 (1966).

G. WILLIAMS and D.C. WATTS, Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function, *Trans. Faraday Soc.* **66**, 80 (1970).

# Complément 13.A

## Relaxation diélectrique

### 1. Permittivité diélectrique et polarisabilité

On considère un diélectrique homogène, que l'on suppose isotrope ou de symétrie cubique. Lorsqu'il est soumis à un champ électrique extérieur  $\mathbf{E}_{\text{ext}}$ , le diélectrique, de volume  $V$ , acquiert un moment dipolaire électrique  $\mathbf{M}$  et une polarisation  $\mathbf{P} = \mathbf{M}/V$ .

Lorsque le champ appliqué est suffisamment faible, la réponse du matériau diélectrique est linéaire. Elle peut être décrite, soit par une quantité macroscopique, la permittivité diélectrique  $\varepsilon(\omega)$ , soit par une quantité microscopique, la polarisabilité  $\alpha(\omega)$ . Pour établir la relation entre  $\varepsilon(\omega)$  et  $\alpha(\omega)$ , il faut définir de manière précise les différents champs mis en jeu. Il s'agit notamment, au niveau macroscopique, du *champ de Maxwell*  $\mathbf{E}_{\text{Max}}$ , et, au niveau microscopique, du *champ local*  $\mathbf{E}_{\text{loc}}$ .

#### 1.1. Champ de Maxwell et champ local

Le champ de Maxwell est le champ macroscopique intervenant dans les équations de Maxwell. Il représente la moyenne du champ microscopique  $\mathbf{e}$  sur une petite région entourant chaque point :

$$\mathbf{E}_{\text{Max}} = \langle \mathbf{e} \rangle. \quad (1.1)$$

La théorie des milieux diélectriques repose aussi sur la notion de champ local. Le champ local  $\mathbf{E}_{\text{loc}}$  en un point (par exemple en un site d'un cristal) est la somme du champ macroscopique  $\mathbf{E}_{\text{Max}}$  et du champ créé par les dipôles intérieurs à l'échantillon, à l'exception du dipôle présent au site considéré<sup>1</sup>.

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

---

<sup>1</sup> Le champ local  $\mathbf{E}_{\text{loc}}$  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.

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,  $\mathbf{E}_1$ ,  $\mathbf{E}_2$  et  $\mathbf{E}_3$ . Le champ  $\mathbf{E}_1$  est le *champ dépolarisant* provenant des charges situées sur la surface extérieure de l'échantillon. Pour définir les champs  $\mathbf{E}_2$  et  $\mathbf{E}_3$ , on imagine une cavité sphérique fictive creusée dans le diélectrique et centrée au 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*, tandis que les dipôles se trouvant à l'intérieur de cette cavité créent un champ  $\mathbf{E}_3$ . Compte tenu de ces différentes contributions, le champ local s'écrit sous la forme :

$$\mathbf{E}_{\text{loc}} = \mathbf{E}_{\text{ext}} + \mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_2 + \mathbf{E}_3. \quad (1.2)$$

Le champ de Maxwell est la somme du champ extérieur et du champ dépolarisant :

$$\mathbf{E}_{\text{Max}} = \mathbf{E}_{\text{ext}} + \mathbf{E}_1. \quad (1.3)$$

On a donc, entre le champ de Maxwell et le champ local, la relation :

$$\mathbf{E}_{\text{loc}} = \mathbf{E}_{\text{Max}} + \mathbf{E}_2 + \mathbf{E}_3. \quad (1.4)$$

- *Champ dépolarisant*

On écrit généralement le champ dépolarisant sous la forme :

$$E_{1x} = -\mathcal{N}_x P_x, \quad E_{1y} = -\mathcal{N}_y P_y, \quad E_{1z} = -\mathcal{N}_z P_z, \quad (1.5)$$

où  $\mathcal{N}_x$ ,  $\mathcal{N}_y$  et  $\mathcal{N}_z$  sont les *facteurs de dépolarisation*<sup>2</sup>.

- *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 a :

$$\mathbf{E}_2 = \frac{4\pi}{3} \mathbf{P}. \quad (1.6)$$

- *Champ des dipôles à l'intérieur de la cavité*

Parmi les champs contribuant au champ local, le champ  $\mathbf{E}_3$  est le seul qui dépend de la structure du matériau. Dans un milieu isotrope ou de symétrie cubique, on a :

$$\mathbf{E}_3 = 0. \quad (1.7)$$

---

<sup>2</sup> Les valeurs des facteurs de dépolarisation dépendent des rapports entre les axes principaux de l'ellipsoïde. Dans le cas d'un échantillon sphérique, on a  $\mathcal{N} = 4\pi/3$  pour tout axe.

Compte tenu des formules (1.6) et (1.7), la relation (1.4) s'écrit :

$$\mathbf{E}_{\text{loc}} = \mathbf{E}_{\text{Max}} + \frac{4\pi}{3} \mathbf{P}, \quad (1.8)$$

indépendamment de la forme (sphérique ou non) de l'échantillon. La formule (1.8), appelée *relation de Lorentz*, est toujours valable (à la condition que le milieu considéré soit isotrope ou de symétrie cubique).

Dans le cas d'un échantillon sphérique pour lequel  $\mathcal{N}_x = \mathcal{N}_y = \mathcal{N}_z = 4\pi/3$ , la relation (1.2) devient simplement :

$$\mathbf{E}_{\text{loc}} = \mathbf{E}_{\text{ext}}. \quad (1.9)$$

### 1.2. Relation de Clausius-Mossotti

On se place dans le régime de réponse linéaire. La permittivité diélectrique  $\varepsilon$  d'un milieu isotrope ou de symétrie cubique est définie par la relation :

$$\mathbf{E}_{\text{Max}} + 4\pi\mathbf{P} = \varepsilon\mathbf{E}_{\text{Max}}. \quad (1.10)$$

On déduit des formules (1.8) et (1.10) la relation entre le champ local et le champ de Maxwell :

$$\mathbf{E}_{\text{loc}} = \frac{\varepsilon + 2}{3} \mathbf{E}_{\text{Max}}. \quad (1.11)$$

D'un point de vue microscopique, on introduit la polarisabilité  $\alpha$  liée à chaque dipôle  $\mathbf{p}$  en écrivant la relation de proportionnalité suivante :

$$\mathbf{p} = \alpha\mathbf{E}_{\text{loc}}. \quad (1.12)$$

La polarisabilité caractérise une propriété atomique ou ionique, tandis que la permittivité diélectrique dépend en outre de la manière dont les atomes ou les ions sont assemblés au sein du matériau. Si  $N$  est le nombre de dipôles par unité de volume, on a :

$$\mathbf{P} = N\alpha\mathbf{E}_{\text{loc}}. \quad (1.13)$$

En utilisant la relation de Lorentz (1.8), ainsi que les formules (1.10) et (1.13) pour  $\mathbf{P}$ , on démontre la *relation de Clausius-Mossotti* entre  $\varepsilon$  et  $\alpha$  :

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N\alpha. \quad (1.14)$$

### 1.3. Détermination des propriétés optiques du milieu

La permittivité diélectrique du milieu détermine notamment ses propriétés optiques. En particulier, l'indice de réfraction complexe  $\hat{n}$  est défini par :

$$\hat{n}^2 = \varepsilon. \quad (1.15)$$

Il est de la forme  $\hat{n} = n + i\kappa$ , où  $n$  désigne l'indice de réfraction usuel et  $\kappa$  le coefficient d'extinction caractérisant l'amortissement de l'onde dans le milieu. On a, en désignant respectivement par  $\varepsilon'$  et  $\varepsilon''$  les parties réelle et imaginaire de  $\varepsilon$  :

$$\varepsilon' = n^2 - \kappa^2, \quad \varepsilon'' = 2n\kappa. \quad (1.16)$$

Le champ électrique d'une onde électromagnétique de fréquence angulaire  $\omega$  se propageant dans le milieu parallèlement à l'axe  $Oz$  est de la forme :

$$E(z, t) = E_0 e^{-i\omega(t-nz/c)} e^{-\omega\kappa z/c}. \quad (1.17)$$

L'absorption de l'onde par le milieu est caractérisée par le rapport :

$$\frac{|E(z, t)|^2}{|E(z=0, t)|^2} = e^{-Kz}. \quad (1.18)$$

Le coefficient d'absorption  $K$ , qui représente l'inverse d'une longueur d'absorption, est relié à la partie imaginaire de la permittivité diélectrique :

$$K = \frac{\omega\varepsilon''}{nc}. \quad (1.19)$$

## 2. Mécanismes microscopiques de polarisation

Le calcul de la polarisabilité d'un matériau diélectrique requiert une étude microscopique. En pratique, il existe trois mécanismes principaux de polarisation, dont l'importance relative dépend de la fréquence angulaire du champ extérieur.

- *Polarisation électronique*

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 polarisation électronique est le mécanisme fournissant la contribution la plus importante à la permittivité diélectrique. On peut calculer la polarisabilité électronique en utilisant le modèle classique de l'électron élastiquement lié, ou, quantiquement, en faisant appel aux forces d'oscillateur.

- *Polarisation ionique*

La polarisation ionique provient du déplacement relatif des ions de signe opposé en présence d'un champ électrique appliqué.

- *Polarisation orientationnelle ou dipolaire*

Ce mécanisme de polarisation 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.

Nous nous proposons ici d'étudier la polarisation orientationnelle d'un liquide diélectrique formé de molécules polaires, c'est-à-dire possédant un moment dipolaire permanent. Nous calculerons la permittivité diélectrique du liquide, tout d'abord en suivant la théorie phénoménologique proposée par P. Debye, puis en élaborant un modèle microscopique traité dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire.

### 3. Théorie de Debye de la relaxation diélectrique

Dans certains liquides polaires, par exemple l'eau, l'alcool ..., les constantes diélectriques statiques ont des valeurs importantes. Par exemple, pour l'eau à température ambiante, la permittivité diélectrique statique  $\varepsilon_s$  vaut 81, tandis que la permittivité diélectrique aux fréquences optiques<sup>3</sup>  $\varepsilon_\infty$  vaut 1,77. La différence entre  $\varepsilon_s$  et  $\varepsilon_\infty$  est due principalement à la polarisation par orientation des moments dipolaires, effective aux basses fréquences mais négligeable aux fréquences supérieures à environ  $10^{10}$  s<sup>-1</sup>.

#### 3.1. Modèle de Debye pour $\alpha(\omega)$ . Diagramme Cole-Cole

En 1929, P. Debye a expliqué les valeurs importantes de  $\varepsilon_s$  dans certains liquides en supposant que les molécules possèdent des moments dipolaires permanents susceptibles de s'écarter de leur orientation d'équilibre, leur retour vers celle-ci étant caractérisé par un temps de relaxation<sup>4</sup>  $\tau$ . Si la fréquence angulaire  $\omega$  du champ appliqué est très supérieure à  $\tau^{-1}$ , la molécule ne peut plus « suivre » le champ. Debye propose en conséquence d'écrire la polarisabilité sous la forme :

$$\alpha(\omega) = \frac{\alpha_0}{1 - i\omega\tau}, \quad (3.1)$$

où  $\alpha_0$  désigne la polarisabilité orientationnelle statique.

Dans un liquide peu dense, on a  $\varepsilon(\omega) \simeq 1$ . On peut donc confondre le champ local et le champ de Maxwell, et simplifier la formule de Clausius-Mossotti (1.14) en écrivant :

$$\varepsilon(\omega) - 1 = 4\pi N\alpha(\omega). \quad (3.2)$$

Il vient alors<sup>5</sup>, compte tenu de la modélisation (3.1) :

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi N\alpha_0}{1 - i\omega\tau}. \quad (3.3)$$

<sup>3</sup> Le fait que  $\varepsilon_\infty \neq 1$  est dû aux autres mécanismes de polarisation qui entrent en jeu aux fréquences plus élevées que celles auxquelles l'on s'intéresse.

<sup>4</sup> Les temps de relaxation peuvent dépendre fortement de la température. Par exemple, dans l'eau à température ambiante, on a  $\tau^{-1} \sim 3 \times 10^{10}$  s<sup>-1</sup>, tandis qu'à  $-20^\circ\text{C}$ , on a  $\tau^{-1} \sim 10^3$  s<sup>-1</sup>.

<sup>5</sup> On a ici  $\varepsilon_\infty = 1$ , puisque l'on ne considère pas d'autres mécanismes de polarisation que la polarisation orientationnelle.

Les parties réelle et imaginaire de  $\varepsilon(\omega)$  sont données par les formules :

$$\begin{cases} \varepsilon'(\omega) - 1 = (\varepsilon_s - 1) \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \\ \varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_s - 1) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \end{cases} \quad (3.4)$$

avec  $\varepsilon_s - 1 = 4\pi N \alpha_0$ . Les courbes correspondantes sont représentées sur la Fig. 1.

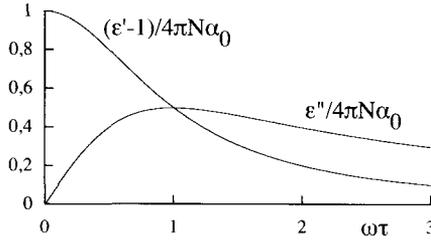


Fig. 1. Modèle de Debye :  $[\varepsilon'(\omega) - 1]/4\pi N \alpha_0$  et  $\varepsilon''(\omega)/4\pi N \alpha_0$  en fonction de  $\omega \tau$ .

Une autre représentation couramment utilisée dans les problèmes de relaxation diélectrique est le *diagramme Cole-Cole*, dans lequel  $\varepsilon'(\omega)$  est porté en abscisse et  $\varepsilon''(\omega)$  en ordonnée. Éliminant  $\omega$  entre  $\varepsilon'(\omega)$  et  $\varepsilon''(\omega)$  (formules (3.4)), on obtient l'équation :

$$\left( \varepsilon' - \frac{\varepsilon_s + 1}{2} \right)^2 + \varepsilon''^2 = \frac{(\varepsilon_s - 1)^2}{4}. \quad (3.5)$$

Le diagramme Cole-Cole associé au modèle de Debye est donc un demi-cercle ( $\varepsilon'' > 0$ ). Le temps de relaxation peut être lu directement sur ce diagramme, puisque  $\varepsilon''(\omega)$  devient maximum pour  $\omega = \tau^{-1}$  (Fig. 2).

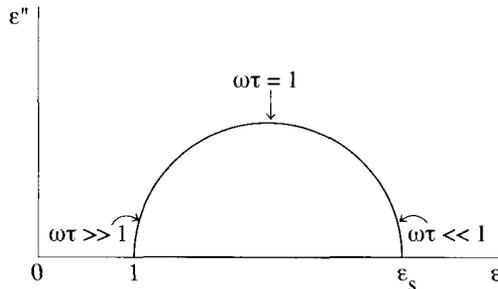


Fig. 2. Modèle de Debye : diagramme Cole-Cole.

### 3.2. Absorption d'une onde électromagnétique

Le liquide étant peu dense ( $n \simeq 1$ ), le coefficient d'absorption donné par la formule (1.19) s'écrit :

$$K \simeq \frac{\omega \varepsilon''}{c}. \quad (3.6)$$

Dans le modèle de Debye, il vient :

$$K = \frac{\varepsilon_s - 1}{c} \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}. \quad (3.7)$$

Le coefficient d'absorption croît tout d'abord avec  $\omega$ , puis sature pour  $\omega\tau \gg 1$  : c'est le plateau de Debye (Fig. 3).

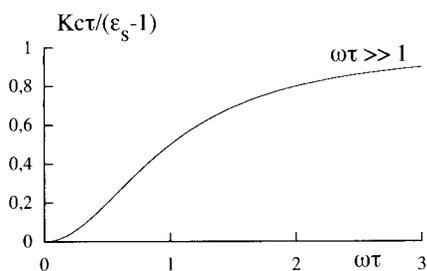


Fig. 3. Modèle de Debye : coefficient d'absorption.

### 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 en effet une sorte de protubérance, c'est-à-dire une zone dans laquelle  $\varepsilon' < 1$ , absente du diagramme semi-circulaire correspondant au modèle de Debye. De même, pour  $\omega\tau \gg 1$ , le coefficient d'absorption mesuré ne présente pas de plateau mais une décroissance.

Le modèle de Debye de la polarisation orientationnelle se révèle donc insuffisant pour expliquer l'allure des courbes de relaxation diélectrique effectivement observées dans les liquides polaires. Nous allons voir les améliorations qui peuvent être apportées par une description microscopique fondée sur la théorie de la réponse linéaire.

## 4. Modèle microscopique de la polarisation orientationnelle

Nous nous intéressons ici à un liquide constitué de molécules « rigides »<sup>6</sup>. Leur mouvement orientationnel peut, avec une bonne approximation, être

<sup>6</sup> Nous excluons donc les molécules présentant des degrés de rotation internes libres ou presque libres.

décrit dans le cadre de la mécanique classique (dans un intervalle d'énergie d'ordre  $kT$ , il existe à température ambiante beaucoup de niveaux de rotation).

#### 4.1. Formule de Kubo pour $\varepsilon(\omega)$

Nous supposons que le champ extérieur  $\mathbf{E}_{\text{ext}}(t)$ , parallèle à l'axe  $Ox$ , produit seulement une petite perturbation. Le hamiltonien du système perturbé s'écrit<sup>7</sup> :

$$H = H_0 - M E_{\text{ext}}(t). \quad (4.1)$$

Le liquide étant isotrope en moyenne, le moment dipolaire induit moyen est parallèle à  $Ox$ . En régime de réponse linéaire, il est de la forme :

$$\langle M(t) \rangle_a = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\chi}_{MM}(t-t') E_{\text{ext}}(t') dt'. \quad (4.2)$$

Par transformation de Fourier, on en déduit (avec des notations standard) :

$$\langle M(\omega) \rangle_a = \chi_{MM}(\omega) E_{\text{ext}}(\omega). \quad (4.3)$$

La fonction de réponse  $\tilde{\chi}_{MM}(t)$  est donnée par la formule de Kubo,

$$\tilde{\chi}_{MM}(t) = \beta \Theta(t) \langle M(t) \dot{M} \rangle, \quad (4.4)$$

que l'on peut réécrire sous la forme :

$$\tilde{\chi}_{MM}(t) = -\beta \Theta(t) \langle \dot{M}(t) M \rangle. \quad (4.5)$$

On suppose que la relation entre le champ local et le champ extérieur est simplement donnée par la formule (1.9). On a alors  $N\alpha(\omega) = V^{-1}\chi_{MM}(\omega)$ . Compte tenu de la relation de Clausius-Mossotti (1.14), les quantités  $\chi_{MM}(\omega)$  et  $\varepsilon(\omega)$  sont reliées par la formule :

$$\frac{\varepsilon(\omega) - 1}{\varepsilon(\omega) + 2} = \frac{4\pi}{3} \frac{1}{V} \chi_{MM}(\omega), \quad (4.6)$$

soit :

$$\frac{\varepsilon(\omega) - 1}{\varepsilon(\omega) + 2} = \frac{4\pi}{3} \frac{1}{V} \int_0^{\infty} \tilde{\chi}_{MM}(t) e^{i\omega t} dt. \quad (4.7)$$

En reportant dans l'équation (4.7) l'expression (4.5) de  $\tilde{\chi}_{MM}(t)$ , on obtient la formule :

$$\frac{\varepsilon(\omega) - 1}{\varepsilon(\omega) + 2} = -\frac{4\pi}{3} \frac{1}{V} \beta \int_0^{\infty} \frac{d\langle M(t) M \rangle}{dt} e^{i\omega t} dt, \quad (4.8)$$

<sup>7</sup> Pour simplifier, nous désignons simplement par  $M$  la composante  $M_x$  du moment dipolaire induit.

qui, à cause de l'isotropie moyenne du liquide, peut se réécrire sous la forme suivante :

$$\frac{\varepsilon(\omega) - 1}{\varepsilon(\omega) + 2} = -\frac{4\pi}{9kTV} \int_0^\infty \frac{d\langle \mathbf{M}(t) \cdot \mathbf{M} \rangle}{dt} e^{i\omega t} dt. \quad (4.9)$$

La formule (4.9) est valable quelle que soit l'origine du moment dipolaire de l'échantillon (polarisation ionique, orientationnelle ...). Nous allons l'appliquer au calcul de la polarisation orientationnelle d'un fluide polaire peu dense.

#### 4.2. Permittivité diélectrique d'un fluide peu dense constitué de molécules polaires peu polarisables

Dans un fluide peu dense, on a  $\varepsilon(\omega) \simeq 1$  et la formule (4.9) se simplifie :

$$\varepsilon(\omega) - 1 = -\frac{4\pi}{3kTV} \int_0^\infty \frac{d\langle \mathbf{M}(t) \cdot \mathbf{M} \rangle}{dt} e^{i\omega t} dt. \quad (4.10)$$

Lorsque les molécules sont peu polarisables, le moment électrique du système trouve son origine essentiellement dans l'orientation des dipôles moléculaires. On écrit donc :

$$\varepsilon(\omega) - 1 = -\frac{4\pi}{3kTV} \int_0^\infty \frac{d\langle \mathbf{M}_0(t) \cdot \mathbf{M}_0 \rangle}{dt} e^{i\omega t} dt, \quad (4.11)$$

où  $\mathbf{M}_0$  est la contribution orientationnelle au moment dipolaire<sup>8</sup>.

#### 4.3. Fonction d'autocorrélation $\langle \mathbf{M}_0(t) \cdot \mathbf{M}_0 \rangle$

Le moment  $\mathbf{M}_0$  est la somme des moments dipolaires individuels des différentes molécules polaires :

$$\mathbf{M}_0 = \sum_i \boldsymbol{\mu}_i. \quad (4.12)$$

<sup>8</sup> En effet, le moment dipolaire  $\mathbf{M}$  dépend, de manière générale, des coordonnées des centres de masse des molécules (désignées symboliquement ci-dessous par  $\mathbf{r}$ ), de l'ensemble des angles d'Euler dans le référentiel du laboratoire (désignés par  $\Omega$ ), et enfin des coordonnées internes fixant la position des noyaux dans les molécules (désignées par  $n_i$ ). On peut écrire, si les déplacements internes restent de faible amplitude,

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}(\mathbf{r}, \Omega, n_i = 0) + \sum_i \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial n_i} n_i + \dots,$$

soit :

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_0 + \mathbf{M}_1,$$

où  $\mathbf{M}_0$  est la contribution au moment dipolaire due à l'orientation des molécules (considérées comme des bâtonnets rigides) et  $\mathbf{M}_1$  la contribution des vibrations. Celles-ci étant supposées de faible amplitude, la contribution la plus importante à  $\mathbf{M}$  est  $\mathbf{M}_0$ . C'est la seule dont nous tenons compte ici, ce qui revient à faire  $\varepsilon_\infty = 1$ .

Le fluide étant dilué, les corrélations d'orientation entre des molécules différentes sont négligeables et l'on peut écrire approximativement :

$$\langle \mathbf{M}_0(t) \cdot \mathbf{M}_0 \rangle \simeq NV \langle \boldsymbol{\mu}_i(t) \cdot \boldsymbol{\mu}_i \rangle \quad (4.13)$$

( $NV$  est le nombre total de molécules). On a donc :

$$\varepsilon(\omega) - 1 = -\frac{4\pi N}{3kT} \int_0^\infty \frac{d\langle \boldsymbol{\mu}_i(t) \cdot \boldsymbol{\mu}_i \rangle}{dt} e^{i\omega t} dt. \quad (4.14)$$

À fréquence angulaire nulle, on a :

$$\varepsilon_s - 1 = \frac{4\pi N}{3kT} \langle \boldsymbol{\mu}_i^2 \rangle. \quad (4.15)$$

On déduit des équations (4.14) et (4.15) la formule :

$$\frac{\varepsilon(\omega) - 1}{\varepsilon_s - 1} = -\int_0^\infty \frac{d}{dt} \left[ \frac{\langle \boldsymbol{\mu}_i(t) \cdot \boldsymbol{\mu}_i \rangle}{\langle \boldsymbol{\mu}_i^2 \rangle} \right] e^{i\omega t} dt. \quad (4.16)$$

Si  $\mathbf{u}_i$  désigne le vecteur unitaire parallèle à  $\boldsymbol{\mu}_i$ , on peut réécrire l'équation (4.16) sous la forme :

$$\boxed{\frac{\varepsilon(\omega) - 1}{\varepsilon_s - 1} = -\int_0^\infty \frac{dS(t)}{dt} e^{i\omega t} dt,} \quad (4.17)$$

où la fonction  $S(t) = \langle \mathbf{u}_i(t) \cdot \mathbf{u}_i \rangle$  est proportionnelle à la fonction d'autocorrélation d'un dipôle individuel. À l'instant initial, on a  $S(0) = u_i^2 = 1$ . Au fur et à mesure des collisions que subit la molécule,  $S(t)$  décroît (et tend vers zéro aux grands temps).

#### 4.4. Fonction d'autocorrélation d'un dipôle individuel. Interprétation du diagramme Cole-Cole expérimental

Le calcul explicite de  $S(t)$  nécessite un modèle pour la dynamique microscopique d'un dipôle rigide. Si l'on suppose que  $S(t)$  décroît exponentiellement, c'est-à-dire si l'on écrit :

$$S(t) = e^{-t/\tau}, \quad t > 0, \quad (4.18)$$

le temps  $\tau$  étant une mesure de la durée de la corrélation de  $\mathbf{u}_i(t)$  avec  $\mathbf{u}_i(0)$ , on obtient pour la permittivité diélectrique l'expression :

$$\frac{\varepsilon(\omega) - 1}{\varepsilon_s - 1} = \frac{1}{1 - i\omega\tau}. \quad (4.19)$$

C'est l'expression de Debye (formule (3.3)).

Cependant, comme le montrent les expériences, le résultat (4.19) n'est pas correct aux fréquences angulaires mettant en jeu des temps très inférieurs à  $\tau$ . En d'autres termes, la forme approchée (4.18) de  $S(t)$  n'est pas valable aux temps courts. La fonction d'autocorrélation  $S(t)$  (prolongée de façon paire pour  $t < 0$ ) doit en effet être analytique en  $t = 0$ , et donc posséder à l'origine une dérivée première nulle (la dérivée seconde à l'origine devant, pour des raisons physiques, être négative). Pour obtenir le comportement de  $\varepsilon(\omega)$  aux fréquences angulaires  $\omega \gg \tau^{-1}$ , on peut intégrer par parties l'intégrale présente au second membre de l'équation (4.17) :

$$\frac{\varepsilon(\omega) - 1}{\varepsilon_s - 1} = -\frac{1}{i\omega} e^{i\omega t} \dot{S}(t) \Big|_0^\infty + \frac{1}{i\omega} \int_0^\infty \ddot{S}(t) e^{i\omega t} dt. \quad (4.20)$$

En réitérant l'intégration par parties, on engendre un développement de  $\varepsilon(\omega)$  en puissances inverses de  $\omega$  :

$$\frac{\varepsilon(\omega) - 1}{\varepsilon_s - 1} = \frac{\dot{S}(0)}{i\omega} - \frac{\ddot{S}(0)}{(i\omega)^2} + \dots \quad (4.21)$$

Comme  $\dot{S}(0) = 0$ , le premier terme non nul du développement (4.21) est le terme en  $\ddot{S}(0)$ . Par suite, pour  $\omega\tau \gg 1$ , on peut écrire la formule approchée :

$$\frac{\varepsilon(\omega) - 1}{\varepsilon_s - 1} \simeq \frac{\ddot{S}(0)}{\omega^2}, \quad (4.22)$$

dans laquelle  $\ddot{S}(0) < 0$ . En écrivant l'égalité des parties réelle et imaginaire<sup>9</sup> des deux membres de l'équation approchée (4.22), il vient :

$$\begin{cases} \varepsilon'(\omega) - 1 \simeq (\varepsilon_s - 1) \frac{\ddot{S}(0)}{\omega^2} \\ \varepsilon''(\omega) = 0. \end{cases} \quad (4.23)$$

Les formules (4.23) permettent de comprendre l'origine<sup>10</sup> de la protubérance  $\varepsilon' < 1$  observée sur le diagramme Cole-Cole expérimental (Fig. 3). Elles montrent de plus que le coefficient d'absorption  $K = \omega\varepsilon''/nc$  tend vers zéro lorsque  $\omega \rightarrow \infty$ , ce qui explique la redescende de la courbe  $K(\omega)$  observée pour  $\omega\tau \gg 1$ .

<sup>9</sup> Nous avons négligé les corrélations d'orientation entre des molécules différentes. Si l'on tient compte de ces corrélations, on aboutit à une permittivité diélectrique avec une partie imaginaire non nulle.

<sup>10</sup> Le mécanisme microscopique précis permettant d'expliquer l'analyticité de  $S(t)$  en  $t = 0$  n'est pas décrit ici. Par analogie avec la fonction d'autocorrélation de la vitesse d'une particule brownienne, on peut penser que ce mécanisme met en jeu un temps microscopique beaucoup plus petit que le temps de relaxation  $\tau$ .

## Bibliographie

N.W. ASHCROFT and N.D. MERMIN, *Solid state physics*, W.B. Saunders Company, Philadelphie, 1976.

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*, Wiley, New York, eighth edition, 2005.

R. KUBO, M. TODA and N. HASHITSUME, *Statistical physics II : nonequilibrium statistical mechanics*, Springer-Verlag, Berlin, second edition, 1991.

D.A. MCQUARRIE, *Statistical mechanics*, Harper Collins Publishers, New York, 1976.

R. ZWANZIG, *Nonequilibrium statistical mechanics*, Oxford University Press, Oxford, 2001.

## Références

P. DEBYE, *Polare Molekeln*, Hirzel, Leipzig, 1929.

K.S. COLE and R.H. COLE, Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics, *J. Chem. Phys.* **9**, 341 (1941).

S.H. GLARUM, Dielectric relaxation of polar liquids, *J. Chem. Phys.* **33**, 1371 (1960).

R.H. COLE, Correlation function theory of dielectric relaxation, *J. Chem. Phys.* **42**, 637 (1965).

# Complément 13.B

## Résonance magnétique

### 1. Formulation du problème

Nous proposons dans ce chapitre, à titre d'exemple d'application de la théorie quantique de la réponse linéaire, une étude du principe de la résonance magnétique<sup>1</sup>. On considère un système de spins placés dans un champ magnétique extérieur  $\mathbf{H}(t)$ . Chacun des spins porte un moment magnétique. De façon générale, le moment magnétique  $\mathbf{M}$  associé à un moment angulaire  $\mathbf{J}$  est de la forme  $\mathbf{M} = \gamma\mathbf{J}$  ( $\gamma$  est le rapport gyromagnétique<sup>2</sup>). Dans les expériences de résonance magnétique, le champ magnétique appliqué est la somme d'un champ statique  $\mathbf{H}_0$  et d'un petit champ oscillant  $\mathbf{H}_1(t)$  perpendiculaire à  $\mathbf{H}_0$  :

$$\mathbf{H}(t) = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1(t). \quad (1.1)$$

Lorsque les spins ne sont soumis à aucune autre interaction, le moment magnétique moyen  $\langle \mathbf{M}(t) \rangle_a$  induit par le champ évolue selon l'équation :

$$\frac{d\langle \mathbf{M}(t) \rangle_a}{dt} = \gamma \langle \mathbf{M}(t) \rangle_a \times \mathbf{H}(t). \quad (1.2)$$

En présence d'interactions susceptibles de faire relaxer le moment magnétique moyen, on écrit, au lieu de l'équation (1.2), une équation d'évolution de la forme :

$$\frac{d\langle \mathbf{M}(t) \rangle_a}{dt} = \gamma \langle \mathbf{M}(t) \rangle_a \times \mathbf{H}(t) + \left. \frac{d\langle \mathbf{M}(t) \rangle_a}{dt} \right|_{\text{relax}}, \quad (1.3)$$

dans laquelle le terme de relaxation  $d\langle \mathbf{M}(t) \rangle_a/dt|_{\text{relax}}$  représente l'ensemble des phénomènes conduisant à la relaxation de  $\langle \mathbf{M}(t) \rangle_a$  vers sa valeur d'équilibre.

---

<sup>1</sup> Il existe plusieurs types de phénomènes de résonance magnétique, la résonance magnétique nucléaire, la résonance paramagnétique électronique . . . , ainsi dénommés selon que les spins sont portés par des noyaux, des électrons . . . Nous nous limitons ici à une description du principe général du phénomène de résonance.

<sup>2</sup> Le rapport gyromagnétique est négatif pour les spins électroniques, mais le plus souvent positif pour les spins nucléaires.

Nous allons tout d'abord exposer la théorie phénoménologique de la résonance magnétique reposant sur les *équations de Bloch*, puis résoudre le même problème de façon microscopique via la théorie quantique de la réponse linéaire<sup>3</sup>.

## 2. Théorie phénoménologique

### 2.1. Équations de Bloch

À l'équilibre en présence du champ statique  $\mathbf{H}_0$  appliqué selon l'axe  $Oz$ , la seule composante non nulle du moment magnétique moyen est sa composante selon cet axe. On a ainsi :

$$\langle M_x \rangle_a = \langle M_y \rangle_a = 0, \quad \langle M_z \rangle_a = M_0, \quad (2.1)$$

avec :

$$M_0 = \chi_0 H_0. \quad (2.2)$$

Dans l'équation (2.2),  $\chi_0$  désigne la susceptibilité magnétique statique.

- *Relaxation de  $\langle M_z(t) \rangle_a$*

Hors de l'équilibre, on décrit la relaxation de  $\langle M_z(t) \rangle_a$  vers sa valeur d'équilibre  $M_0$  par le terme de relaxation suivant :

$$\left. \frac{d\langle M_z(t) \rangle_a}{dt} \right|_{\text{relax}} = - \frac{\langle M_z(t) \rangle_a - M_0}{T_1}. \quad (2.3)$$

Le temps caractéristique  $T_1$  figurant dans la formule (2.3) est appelé *temps de relaxation longitudinal*. La composante selon l'axe  $Oz$  du moment magnétique moyen est liée à l'énergie moyenne du système de spins. Son évolution est déterminée par les processus inélastiques. Par exemple, dans le cas de la résonance magnétique nucléaire d'un échantillon cristallin, les spins sont portés par des atomes situés sur les sites d'un réseau, et les processus inélastiques consistent essentiellement en l'interaction des spins avec les phonons à l'équilibre thermique.

- *Relaxation de  $\langle M_x(t) \rangle_a$  et  $\langle M_y(t) \rangle_a$*

Les composantes transverses  $\langle M_x(t) \rangle_a$  et  $\langle M_y(t) \rangle_a$  du moment magnétique moyen relaxent vers zéro avec un temps caractéristique  $T_2$  appelé *temps de relaxation transverse* :

$$\left. \frac{d\langle M_{x,y}(t) \rangle_a}{dt} \right|_{\text{relax}} = - \frac{\langle M_{x,y}(t) \rangle_a}{T_2}. \quad (2.4)$$

<sup>3</sup> Nous nous limiterons alors au cas simple où l'amortissement est négligé.

Le calcul microscopique des temps  $T_1$  et  $T_2$  requiert la connaissance des mécanismes d'interaction d'un spin avec son environnement. Selon les conditions particulières du système étudié, on peut avoir, soit  $T_1 \simeq T_2$ , soit  $T_1 \gg T_2$ . Les équations d'évolution obtenues à partir de l'équation (1.3) par projection sur les trois axes, les termes de relaxation étant donnés par les formules (2.3) et (2.4), constituent les équations de Bloch.

## 2.2. Réponse linéaire à un champ tournant transverse. Résonance

On suppose tout d'abord que  $\mathbf{H}_1(t)$  est un champ tournant à la fréquence angulaire  $\omega$ , de composantes<sup>4</sup>  $H_1 \cos \omega t, H_1 \sin \omega t$ . Les équations d'évolution de  $\langle M_x(t) \rangle_a$  et  $\langle M_y(t) \rangle_a$  s'écrivent dans ce cas :

$$\begin{cases} \frac{d\langle M_x(t) \rangle_a}{dt} = \gamma \langle M_y(t) \rangle_a H_0 - \gamma \langle M_z(t) \rangle_a H_1 \sin \omega t - \frac{\langle M_x(t) \rangle_a}{T_2} \\ \frac{d\langle M_y(t) \rangle_a}{dt} = -\gamma \langle M_x(t) \rangle_a H_0 + \gamma \langle M_z(t) \rangle_a H_1 \cos \omega t - \frac{\langle M_y(t) \rangle_a}{T_2}. \end{cases} \quad (2.5)$$

Si l'amplitude du champ  $\mathbf{H}_1$  est suffisamment faible, on peut, dans le cadre d'un développement au premier ordre des équations (2.5), y remplacer  $\langle M_z(t) \rangle_a$  par sa valeur d'équilibre  $M_0$ . On obtient ainsi pour  $\langle M_x(t) \rangle_a$  et  $\langle M_y(t) \rangle_a$  les équations d'évolution linéaires suivantes<sup>5</sup> :

$$\begin{cases} \frac{d\langle M_x(t) \rangle_a}{dt} = \gamma \langle M_y(t) \rangle_a H_0 - \gamma M_0 H_1 \sin \omega t - \frac{\langle M_x(t) \rangle_a}{T_2} \\ \frac{d\langle M_y(t) \rangle_a}{dt} = -\gamma \langle M_x(t) \rangle_a H_0 + \gamma M_0 H_1 \cos \omega t - \frac{\langle M_y(t) \rangle_a}{T_2}. \end{cases} \quad (2.6)$$

Pour résoudre le système d'équations couplées (2.6), on pose :

$$\langle M_{\pm}(t) \rangle_a = \langle M_x(t) \rangle_a \pm i \langle M_y(t) \rangle_a. \quad (2.7)$$

Il vient :

$$\begin{cases} \frac{d\langle M_+(t) \rangle_a}{dt} = i\omega_0 \langle M_+(t) \rangle_a + i\gamma M_0 H_1 e^{i\omega t} - \frac{\langle M_+(t) \rangle_a}{T_2} \\ \frac{d\langle M_-(t) \rangle_a}{dt} = -i\omega_0 \langle M_-(t) \rangle_a - i\gamma M_0 H_1 e^{-i\omega t} - \frac{\langle M_-(t) \rangle_a}{T_2}. \end{cases} \quad (2.8)$$

<sup>4</sup> Ce choix de composantes convient au cas  $\gamma < 0$ . Dans le cas  $\gamma > 0$ , il faudrait considérer un champ tournant de composantes  $H_1 \cos \omega t, -H_1 \sin \omega t$ .

<sup>5</sup> Le temps de relaxation longitudinal disparaît des équations d'évolution de  $\langle M_x(t) \rangle_a$  et  $\langle M_y(t) \rangle_a$  lorsque celles-ci sont linéarisées. Pour mesurer  $T_1$ , il faut donc, soit observer un phénomène non linéaire, soit étudier un phénomène transitoire tel que la relaxation de  $\langle M_z(t) \rangle_a$ .

Dans les équations (2.8), on a introduit la fréquence angulaire  $\omega_0 = -\gamma H_0$  (fréquence angulaire de Larmor dans le champ  $\mathbf{H}_0$ ).

En régime stationnaire à la fréquence angulaire  $\omega$ , on cherche une solution des équations (2.8) de la forme :

$$\begin{cases} \langle M_+(t) \rangle_a = M_+(\omega) e^{i\omega t} \\ \langle M_-(t) \rangle_a = M_-(\omega) e^{-i\omega t}. \end{cases} \quad (2.9)$$

Les amplitudes  $M_+(\omega)$  et  $M_-(\omega)$  vérifient le système d'équations couplées :

$$\begin{cases} i\omega M_+(\omega) = i\omega_0 M_+(\omega) + i\gamma M_0 H_1 - \frac{M_+(\omega)}{T_2} \\ -i\omega M_-(\omega) = -i\omega_0 M_-(\omega) - i\gamma M_0 H_1 - \frac{M_-(\omega)}{T_2}, \end{cases} \quad (2.10)$$

d'où l'on déduit :

$$\begin{cases} M_+(\omega) = \frac{i\gamma M_0 H_1}{i(\omega - \omega_0) + \frac{1}{T_2}} \\ M_-(\omega) = \frac{-i\gamma M_0 H_1}{-i(\omega - \omega_0) + \frac{1}{T_2}}. \end{cases} \quad (2.11)$$

Le module commun  $M(\omega)$  de  $M_+(\omega)$  et  $M_-(\omega)$ , donné par :

$$M(\omega) = \gamma M_0 H_1 \left[ (\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{T_2^2} \right]^{-1/2}, \quad (2.12)$$

présente un maximum pour  $\omega = \omega_0$  (résonance).

### 2.3. Susceptibilité transverse

Revenons à  $\langle M_x(t) \rangle_a$  et  $\langle M_y(t) \rangle_a$ . On a :

$$\langle M_x(t) \rangle_a = \frac{1}{2} \left[ \frac{i\gamma M_0 H_1 e^{i\omega t}}{i(\omega - \omega_0) + \frac{1}{T_2}} + \frac{-i\gamma M_0 H_1 e^{-i\omega t}}{-i(\omega - \omega_0) + \frac{1}{T_2}} \right] \quad (2.13)$$

(il existe une formule analogue pour  $\langle M_y(t) \rangle_a$ ). Le moment magnétique moyen décrit par  $\langle M_x(t) \rangle_a$  et  $\langle M_y(t) \rangle_a$  est une réponse au champ tournant  $\mathbf{H}_1(t)$ . On peut écrire  $\langle M_x(t) \rangle_a$  sous la forme :

$$\langle M_x(t) \rangle_a = 2H_1 [\chi'_T(\omega) \cos \omega t + \chi''_T(\omega) \sin \omega t], \quad (2.14)$$

où :

$$\left\{ \begin{array}{l} \chi'_T(\omega) = \frac{1}{2} \frac{\omega_0 \chi_0 (\omega_0 - \omega)}{(\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{T_2^2}} \\ \chi''_T(\omega) = \frac{1}{2} \frac{\omega_0 \chi_0 \frac{1}{T_2}}{(\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{T_2^2}} \end{array} \right. \quad (2.15)$$

sont les parties réelle et imaginaire de la *susceptibilité transverse*  $\chi_T(\omega)$ .

#### 2.4. Réponse à un champ polarisé linéairement

Considérons un champ  $\mathbf{H}_1(t)$  polarisé linéairement parallèlement à l'axe  $Ox$  avec pour composante le long de cet axe  $H_1 \cos \omega t$ . La réponse linéaire à ce champ est de la forme<sup>6</sup> :

$$\langle M_x(t) \rangle_a = H_1 [\chi'_{xx}(\omega) \cos \omega t + \chi''_{xx}(\omega) \sin \omega t] \quad (2.16)$$

(il existe une formule analogue pour  $\langle M_y(t) \rangle_a$ ). Comme le champ considéré est la demi-somme de deux champs tournants aux fréquences angulaires  $\omega$  et  $-\omega$ , on a :

$$\left\{ \begin{array}{l} \chi'_{xx}(\omega) = \chi'_T(\omega) + \chi'_T(-\omega) \\ \chi''_{xx}(\omega) = \chi''_T(\omega) - \chi''_T(-\omega). \end{array} \right. \quad (2.17)$$

La susceptibilité généralisée  $\chi_{xx}(\omega) = \chi'_{xx}(\omega) + i\chi''_{xx}(\omega)$  s'écrit donc :

$$\chi_{xx}(\omega) = -\frac{1}{2} \omega_0 \chi_0 \left( \frac{1}{\omega - \omega_0 + \frac{i}{T_2}} - \frac{1}{\omega + \omega_0 + \frac{i}{T_2}} \right). \quad (2.18)$$

#### 2.5. Puissance moyenne absorbée dans un champ polarisé linéairement

La puissance instantanée absorbée par le système soumis au champ polarisé linéairement  $\mathbf{H}_1(t)$  est donnée par :

$$\frac{dW}{dt} = \mathbf{H}_1(t) \cdot \frac{d\langle \mathbf{M}(t) \rangle_a}{dt}. \quad (2.19)$$

Dans le cas du champ considéré, on a, en moyenne sur une période,

$$\overline{\frac{dW}{dt}} = \frac{1}{2} H_1^2 \omega \chi''_{xx}(\omega), \quad (2.20)$$

<sup>6</sup> La notation abrégée  $\chi_{xx}(\omega)$  désigne la susceptibilité  $\chi_{M_x M_x}(\omega)$ .

avec :

$$\chi''_{xx}(\omega) = \frac{1}{2}\omega_0\chi_0\frac{1}{T_2} \left[ \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{T_2^2}} - \frac{1}{(\omega + \omega_0)^2 + \frac{1}{T_2^2}} \right]. \quad (2.21)$$

Pour  $\omega \simeq \omega_0$ , la contribution dominante à  $\chi''_{xx}(\omega)$  est celle du premier terme de l'expression (2.21). La puissance moyenne absorbée s'écrit alors sous la forme d'une lorentzienne centrée en  $\omega_0$  et de largeur à mi-hauteur  $2/T_2$  :

$$\frac{d\overline{W}}{dt} \simeq \frac{1}{4}H_1^2\omega_0^2\chi_0\frac{1}{T_2} \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{T_2^2}}. \quad (2.22)$$

La largeur de la raie de résonance est donc déterminée par  $T_2$ . Inversement, la mesure de la largeur de raie fournit des indications sur les processus microscopiques<sup>7</sup> gouvernant  $T_2$ .

### 3. Modèle microscopique

On considère un spin  $\mathbf{S}$  placé dans un champ magnétique statique  $\mathbf{H}_0$ . On le perturbe par un champ magnétique transverse  $\mathbf{H}_1(t)$  de faible amplitude. On cherche le moment magnétique moyen  $\langle \mathbf{M}(t) \rangle_a$  au premier ordre en perturbations.

Le hamiltonien non perturbé est<sup>8</sup> :

$$h_0 = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_0. \quad (3.1)$$

Les valeurs propres de  $h_0$  sont  $\epsilon_m = -m\gamma\hbar H_0 = m\hbar\omega_0$ , le nombre quantique magnétique  $m$  étant entier ou demi-entier. Les vecteurs propres correspondants sont notés  $|m\rangle$ . Le hamiltonien de perturbation est :

$$h_1(t) = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_1(t) = -[M_x H_{1x}(t) + M_y H_{1y}(t)]. \quad (3.2)$$

Selon les choix effectués pour les fonctions  $H_{1x}(t)$  et  $H_{1y}(t)$ , la forme (3.2) de  $h_1(t)$  permet de décrire, soit un champ tournant, soit un champ polarisé linéairement.

<sup>7</sup> Cette propriété est à la base des applications, très nombreuses, de la résonance magnétique nucléaire (notamment en chimie et en biologie, ainsi que dans le domaine médical).

<sup>8</sup> Le hamiltonien non perturbé est désigné ici par une lettre minuscule, afin d'éviter toute confusion avec le champ magnétique (il en est de même, ci-dessous, du hamiltonien perturbé). L'expression (3.1) de  $h_0$  correspond à la partie de spin du hamiltonien non perturbé (celui-ci peut posséder en outre une partie orbitale). Par ailleurs, les interactions spin-réseau et spin-spin ne sont pas prises en compte ici.

De façon générale, le moment magnétique induit moyen  $\langle M_x(t) \rangle_a$  est donné, selon la théorie de la réponse linéaire, par :

$$\langle M_x(t) \rangle_a = \int_{-\infty}^{\infty} [\tilde{\chi}_{xx}(t-t')H_{1x}(t') + \tilde{\chi}_{xy}(t-t')H_{1y}(t')] dt'. \quad (3.3)$$

Les fonctions de réponse  $\tilde{\chi}_{M_x M_x}(t)$  et  $\tilde{\chi}_{M_x M_y}(t)$ , notées ici  $\tilde{\chi}_{xx}(t)$  et  $\tilde{\chi}_{xy}(t)$  pour simplifier, peuvent être calculées à partir des formules de Kubo, qui s'écrivent dans ce cas :

$$\tilde{\chi}_{xx}(t) = \frac{i}{\hbar} \Theta(t) \gamma^2 \hbar^2 \langle [S_x(t), S_x(0)] \rangle, \quad (3.4)$$

et :

$$\tilde{\chi}_{xy}(t) = \frac{i}{\hbar} \Theta(t) \gamma^2 \hbar^2 \langle [S_x(t), S_y(0)] \rangle. \quad (3.5)$$

On peut aussi déduire  $\tilde{\chi}_{xx}(t)$  et  $\tilde{\chi}_{xy}(t)$  des susceptibilités généralisées  $\chi_{xx}(\omega)$  et  $\chi_{xy}(\omega)$  par transformation de Fourier inverse. C'est cette méthode que nous adoptons ici<sup>9</sup>.

### 3.1. Susceptibilités et fonctions de réponse

Dans un premier temps, on se place à température nulle. Alors seul l'état fondamental  $|0\rangle \equiv |m = -s\rangle$  (spin antiparallèle à  $\mathbf{H}_0$ ) a une population non nulle. On a :

$$\chi_{xx}(\omega) = \gamma^2 \hbar \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \sum_{m \neq 0} \left( \frac{|\langle 0|S_x|m\rangle|^2}{\omega_{m0} - \omega - i\epsilon} - \frac{|\langle 0|S_x|m\rangle|^2}{\omega_{0m} - \omega - i\epsilon} \right) \quad (3.6)$$

et :

$$\chi_{xy}(\omega) = \gamma^2 \hbar \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \sum_{m \neq 0} \left( \frac{\langle 0|S_x|m\rangle \langle m|S_y|0\rangle}{\omega_{m0} - \omega - i\epsilon} - \frac{\langle m|S_x|0\rangle \langle 0|S_y|m\rangle}{\omega_{0m} - \omega - i\epsilon} \right). \quad (3.7)$$

Pour expliciter les expressions (3.6) et (3.7) de  $\chi_{xx}(\omega)$  et  $\chi_{xy}(\omega)$ , on calcule les éléments de matrice  $\langle 0|S_x|m\rangle$  et  $\langle 0|S_y|m\rangle$ . Pour un spin  $s$  ( $m$  varie alors de  $-s$  à  $+s$ ), on a :

$$\langle 0|S_x|m\rangle = \frac{1}{2}(2s)^{1/2} \delta_{m,-s+1}, \quad \langle 0|S_y|m\rangle = \frac{i}{2}(2s)^{1/2} \delta_{m,-s+1}. \quad (3.8)$$

<sup>9</sup> On calcule les susceptibilités à partir de la formule générale :

$$\chi_{BA}(\omega) = \frac{1}{\hbar} \sum_{n,q} (\Pi_n - \Pi_q) B_{nq} A_{qn} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{\omega_{qn} - \omega - i\epsilon}.$$

On a alors  $\omega_{m0} = \omega_0$ . Il vient finalement :

$$\chi_{xx}(\omega) = -\frac{s\gamma^2\hbar}{2} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \left( \frac{1}{\omega - \omega_0 + i\epsilon} - \frac{1}{\omega + \omega_0 + i\epsilon} \right) \quad (3.9)$$

et :

$$\chi_{xy}(\omega) = i\frac{s\gamma^2\hbar}{2} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \left( \frac{1}{\omega - \omega_0 + i\epsilon} + \frac{1}{\omega + \omega_0 + i\epsilon} \right). \quad (3.10)$$

Ces résultats se généralisent à température finie. On a dans ce cas :

$$\chi_{xx}(\omega) = \frac{\gamma^2\hbar}{2} \langle S_z \rangle \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \left( \frac{1}{\omega - \omega_0 + i\epsilon} - \frac{1}{\omega + \omega_0 + i\epsilon} \right) \quad (3.11)$$

et :

$$\chi_{xy}(\omega) = -\frac{i\gamma^2\hbar}{2} \langle S_z \rangle \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \left( \frac{1}{\omega - \omega_0 + i\epsilon} + \frac{1}{\omega + \omega_0 + i\epsilon} \right). \quad (3.12)$$

Dans les formules (3.11) et (3.12),  $\langle S_z \rangle$  désigne la moyenne à l'équilibre de la composante du spin le long de l'axe  $Oz$ . À température nulle, on a  $\langle S_z \rangle = -s$ . Les formules (3.11) et (3.12) coïncident alors respectivement avec les formules (3.9) et (3.10).

Les fonctions de réponse  $\tilde{\chi}_{xx}(t)$  et  $\tilde{\chi}_{xy}(t)$  se déduisent des susceptibilités correspondantes par transformation de Fourier inverse. On obtient ainsi, à partir des formules (3.11) et (3.12), après avoir effectué le passage à la limite  $\epsilon \rightarrow 0^+$ , les formules :

$$\tilde{\chi}_{xx}(t) = -\langle S_z \rangle \gamma^2 \hbar \Theta(t) \sin \omega_0 t \quad (3.13)$$

et :

$$\tilde{\chi}_{xy}(t) = -\langle S_z \rangle \gamma^2 \hbar \Theta(t) \cos \omega_0 t. \quad (3.14)$$

### 3.2. Relations d'Onsager

On peut, de façon analogue, calculer  $\chi_{yx}(\omega)$  et  $\tilde{\chi}_{yx}(t)$ . Les susceptibilités et les fonctions de réponse vérifient les relations d'Onsager en présence du champ magnétique  $\mathbf{H}_0$  :

$$\begin{cases} \chi_{yx}(\omega, \mathbf{H}_0) = \chi_{xy}(\omega, -\mathbf{H}_0), \\ \tilde{\chi}_{yx}(t, \mathbf{H}_0) = \tilde{\chi}_{xy}(t, -\mathbf{H}_0). \end{cases} \quad (3.15)$$

### 3.3. Réponse à un champ tournant transverse. Résonance

Examinons de nouveau le cas d'un champ tournant transverse de composantes  $H_1 \cos \omega t, H_1 \sin \omega t$ . Le moment magnétique moyen correspondant se

calculé à l'aide de la formule (3.3). On a, en rétablissant  $\epsilon > 0$  fini dans les expressions des fonctions de réponse,

$$\langle M_x(t) \rangle_a = -\langle S_z \rangle \gamma^2 \hbar H_1 \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^t [\cos \omega t' \sin \omega_0(t-t') + \sin \omega t' \cos \omega_0(t-t')] e^{-\epsilon(t-t')} dt', \quad (3.16)$$

soit, après intégration :

$$\langle M_x(t) \rangle_a = -\langle S_z \rangle \gamma^2 \hbar H_1 \frac{1}{2} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \left[ \frac{e^{i\omega t}}{-(\omega - \omega_0) + i\epsilon} - \frac{e^{-i\omega t}}{\omega - \omega_0 + i\epsilon} \right]. \quad (3.17)$$

Après passage à la limite  $\epsilon \rightarrow 0^+$ , il vient :

$$\langle M_x(t) \rangle_a = -\langle S_z \rangle \gamma^2 \hbar H_1 \left[ -\text{vp} \frac{1}{\omega - \omega_0} \cos \omega t + \pi \delta(\omega - \omega_0) \sin \omega t \right]. \quad (3.18)$$

Il apparaît une résonance pour  $\omega = \omega_0$ . Celle-ci est infiniment étroite, ce qui n'est pas physique. En fait, un calcul correct devrait tenir compte, dans l'expression du hamiltonien non perturbé, des interactions spin-réseau et spin-spin. On obtiendrait alors un pic de résonance élargi par suite de ces interactions.

### 3.4. Fonctions de corrélation des spins

On peut également calculer les fonctions de corrélations symétriques des spins transverses, notées  $\tilde{S}_{xx}(t)$  et  $\tilde{S}_{xy}(t)$ , et définies par les formules :

$$\tilde{S}_{xx}(t) = \frac{1}{2} \langle S_x(t) S_x(0) + S_x(0) S_x(t) \rangle, \quad (3.19)$$

et :

$$\tilde{S}_{xy}(t) = \frac{1}{2} \langle S_x(t) S_y(0) + S_y(0) S_x(t) \rangle. \quad (3.20)$$

Nous présentons ici le calcul de  $\tilde{S}_{xx}(t)$  (celui de  $\tilde{S}_{xy}(t)$  s'effectue selon des lignes analogues). On déduit  $\tilde{S}_{xx}(t)$  de sa transformée de Fourier  $S_{xx}(\omega)$ , donnée par la formule<sup>10</sup> :

$$S_{xx}(\omega) = -\frac{\pi}{2} \langle S_z \rangle \coth \frac{\beta \hbar \omega}{2} [\delta(\omega_0 - \omega) - \delta(\omega_0 + \omega)], \quad \beta = (kT)^{-1}. \quad (3.21)$$

<sup>10</sup> On calcule  $S_{xx}(\omega)$  à l'aide de la formule générale suivante, qui sera établie au chapitre 14 :

$$S_{BA}(\omega) = \pi \sum_{n,q} (\Pi_n + \Pi_q) B_{nq} A_{qn} \delta(\omega_{qn} - \omega).$$

De l'expression (3.11) de  $\chi_{xx}(\omega) = \chi_{M_x M_x}(\omega)$ , on déduit, après passage à la limite  $\epsilon \rightarrow 0^+$  :

$$\chi''_{S_x S_x}(\omega) = \frac{\pi}{2\hbar} \langle S_z \rangle [\delta(\omega + \omega_0) - \delta(\omega - \omega_0)]. \quad (3.22)$$

On vérifie donc la relation<sup>11</sup> :

$$S_{xx}(\omega) = \hbar \coth \frac{\beta \hbar \omega}{2} \chi''_{S_x S_x}(\omega). \quad (3.23)$$

La fonction de corrélation  $\tilde{S}_{xx}(t)$  s'obtient à partir de  $S_{xx}(\omega)$  (formule (3.21)) par transformation de Fourier inverse. Il vient :

$$\tilde{S}_{xx}(t) = -\frac{1}{2} \langle S_z \rangle \coth \frac{\beta \hbar \omega_0}{2} \cos \omega_0 t. \quad (3.24)$$

### 3.5. Comparaison des approches phénoménologique et microscopique

En ce qui concerne la réponse à un champ tournant transverse, les expressions du moment magnétique moyen  $\langle M_x(t) \rangle_a$  obtenues, d'une part, en résolvant les équations de Bloch linéarisées (formule (2.13)), et, d'autre part, en appliquant la théorie de la réponse linéaire (formule (3.17)), sont similaires.

Les expressions de  $\chi_{xx}(\omega)$  obtenues dans les deux approches, données respectivement par les formules (2.18) et (3.11), peuvent même être identifiées complètement. Il convient pour cela de donner à  $\epsilon$  le sens physique<sup>12</sup> de  $T_2^{-1}$ .

<sup>11</sup> La relation (3.23) entre  $S_{xx}(\omega)$  et  $\chi''_{xx}(\omega)$  constitue l'expression pour ce problème du théorème de fluctuation-dissipation (voir le chapitre 14).

<sup>12</sup> On a en effet l'identité :

$$\frac{\omega_0 \chi_0}{2} = -\frac{\gamma^2 \hbar}{2} \langle S_z \rangle.$$

## Bibliographie

- A. ABRAGAM, *The principles of nuclear magnetism*, Clarendon Press, Oxford, 1961.
- R. BALIAN, *From microphysics to macrophysics*, Vol. 1, Springer-Verlag, Berlin, 1991 ; Vol. 2, Springer-Verlag, Berlin, 1992.
- C. COHEN-TANNOUJDI, B. DIU et F. LALOË, *Mécanique quantique*, Tome 1, Hermann, Paris, 1973.
- C. KITTEL, *Introduction to solid state physics*, Wiley, New York, eighth edition, 2005.
- R. KUBO, M. TODA and N. HASHITSUME, *Statistical physics II : nonequilibrium statistical mechanics*, Springer-Verlag, second edition, Berlin, 1991.
- L.-P. LÉVY, *Magnétisme et supraconductivité*, EDP Sciences/CNRS Éditions, Paris, 1997.



# Chapitre 14

## Théorème de fluctuation-dissipation

*Ce chapitre est consacré au théorème de fluctuation-dissipation, qui constitue l'un des énoncés fondamentaux de la physique statistique des processus irréversibles linéaires.*

*Le théorème de fluctuation-dissipation exprime une relation entre la partie dissipative d'une susceptibilité généralisée et la fonction de corrélation à l'équilibre associée. En pratique, cette relation est utilisée, soit pour décrire les fluctuations intrinsèques d'une variable dynamique à partir des caractéristiques de la susceptibilité, soit, à l'inverse, pour obtenir cette dernière à partir des fluctuations à l'équilibre.*

*Le théorème de fluctuation-dissipation se démontre à partir des formules de Kubo. De façon générale, un système dissipatif couplé à un champ extérieur  $a(t)$  absorbe en moyenne de la part de celui-ci plus d'énergie qu'il ne lui en restitue, l'énergie fournie par le champ étant finalement dissipée de manière irréversible au sein du système. Dans le cas d'un couplage linéaire décrit par le hamiltonien de perturbation  $-a(t)A$ , la puissance moyenne dissipée est reliée à la partie imaginaire de la susceptibilité généralisée  $\chi_{AA}(\omega)$ . Celle-ci s'exprime en termes de la fonction d'autocorrélation à l'équilibre de la variable dynamique concernée (la grandeur  $A$ ). La fonction d'autocorrélation d'un opérateur caractérisant les fluctuations de la grandeur physique associée, la formule de Kubo pour  $\chi''_{AA}(\omega)$  établit un lien entre la dissipation et les fluctuations de  $A$  à l'équilibre. C'est cette relation qui constitue le théorème de fluctuation-dissipation.*

## 1. Dissipation

L'énergie reçue par un système de taille infinie couplé à un champ extérieur est finalement transformée en chaleur. Elle est ainsi dissipée de manière irréversible au sein du système. En régime harmonique linéaire, la puissance moyenne dissipée est reliée à la susceptibilité généralisée. C'est pourquoi l'un des moyens pour déterminer expérimentalement la susceptibilité consiste à mesurer la puissance moyenne dissipée.

La relation entre la puissance moyenne dissipée et la susceptibilité peut être établie de plusieurs manières, soit dans le cadre général de la théorie de la réponse linéaire, soit en comparant l'expression de la puissance moyenne dissipée déduite de la règle d'or de Fermi avec la formule de Kubo pour la susceptibilité.

### 1.1. Calcul de la puissance moyenne dissipée *via* la théorie de la réponse linéaire

On considère un système de hamiltonien non perturbé  $H_0$ , soumis à un champ appliqué  $a(t)$  uniforme dans l'espace. La perturbation correspondante est décrite par le hamiltonien<sup>1</sup> :

$$H_1(t) = -a(t)A, \quad (1.1)$$

dans lequel l'opérateur hermitique  $A$  représente la grandeur couplée au champ extérieur. On suppose que celui-ci est un champ harmonique  $a(t) = \Re e(ae^{-i\omega t})$ . On cherche à calculer la puissance moyenne dissipée  $dW/dt$ . On peut obtenir celle-ci, soit en calculant la puissance moyenne reçue par le système et finalement dissipée, soit à partir du taux moyen d'évolution de l'énergie totale du système couplé au champ.

- *Puissance moyenne reçue par le système*

La puissance instantanée reçue par le système soumis au champ  $a(t)$  est :

$$\frac{dW}{dt} = a(t) \frac{d\langle A(t) \rangle_a}{dt}. \quad (1.2)$$

En régime harmonique stationnaire, on a :

$$\langle A(t) \rangle_a = \Re e[ae^{-i\omega t} \chi_{AA}(\omega)]. \quad (1.3)$$

Pour une amplitude  $a$  réelle, la puissance instantanée reçue par le système est donc :

$$\frac{dW}{dt} = a^2 \omega \cos \omega t [-\chi'_{AA}(\omega) \sin \omega t + \chi''_{AA}(\omega) \cos \omega t]. \quad (1.4)$$

---

<sup>1</sup> Il est possible de généraliser l'étude au cas où  $H_1(t)$  se présente comme une somme du type  $-\sum_j a_j(t)A_j$ . Pour le calcul de la dissipation, il est alors nécessaire de prendre en compte la réponse linéaire des diverses observables  $A_i$ , c'est-à-dire l'ensemble des susceptibilités généralisées  $\chi_{A_i A_j}(\omega)$ .

La puissance moyenne dissipée au sein du système est égale à la puissance moyenne reçue par celui-ci. Elle est donc proportionnelle à  $\omega\chi''_{AA}(\omega)$  :

$$\boxed{\frac{d\overline{W}}{dt} = \frac{1}{2}a^2\omega\chi''_{AA}(\omega).} \quad (1.5)$$

• *Taux moyen d'évolution de l'énergie du système couplé au champ*

On peut également obtenir la puissance moyenne dissipée en considérant comme « système » (au sens de la thermodynamique) le système de hamiltonien non perturbé  $H_0$  placé dans le champ  $a(t)$ , et en déterminant le taux moyen d'évolution de l'énergie  $E_{\text{tot}}$  de ce système global. L'énergie  $E_{\text{tot}}$  est donnée par :

$$E_{\text{tot}} = \text{Tr}[\rho(t)H], \quad (1.6)$$

où  $H = H_0 - a(t)A$  est le hamiltonien du système couplé au champ et  $\rho(t)$  l'opérateur densité du système. On a :

$$\frac{dE_{\text{tot}}}{dt} = \frac{d}{dt}(\text{Tr}[\rho(t)H]), \quad (1.7)$$

c'est-à-dire :

$$\frac{dE_{\text{tot}}}{dt} = \text{Tr}\left[\frac{d\rho(t)}{dt}H\right] - \frac{da(t)}{dt}\text{Tr}[\rho(t)A]. \quad (1.8)$$

Le premier terme du second membre de l'équation (1.8) étant nul compte tenu de l'équation d'évolution de  $\rho(t)$ , il vient :

$$\frac{dE_{\text{tot}}}{dt} = -\frac{da(t)}{dt}\langle A(t) \rangle_a. \quad (1.9)$$

Dans le régime harmonique considéré, on a donc, à chaque instant,

$$\frac{dE_{\text{tot}}}{dt} = a^2\omega \sin\omega t [\chi'_{AA}(\omega) \cos\omega t + \chi''_{AA}(\omega) \sin\omega t], \quad (1.10)$$

et, en moyenne :

$$\boxed{\frac{d\overline{E}_{\text{tot}}}{dt} = \frac{1}{2}a^2\omega\chi''_{AA}(\omega).} \quad (1.11)$$

La puissance reçue par le système (formule (1.4)) et le taux d'évolution de l'énergie du système couplé au champ (formule (1.10)) ne sont pas des quantités égales à chaque instant. Cependant, comme le montrent les formules (1.5) et (1.11), elles sont égales en moyenne. C'est pourquoi la puissance moyenne dissipée peut aussi s'obtenir à partir du taux moyen d'évolution de l'énergie totale du système couplé au champ.

### 1.2. Calcul de la puissance moyenne dissipée *via* la règle d'or de Fermi

Le hamiltonien  $H_0$  possède une base d'états propres  $\{|\phi_n\rangle\}$ , d'énergies  $\epsilon_n$ . Le système est soumis à la perturbation  $-aA \cos \omega t$ . On associe à cette perturbation un taux de transition entre un état initial  $|\phi_n\rangle$  et des états finals  $|\phi_q\rangle$  donné par la règle d'or de Fermi :

$$\frac{\pi a^2}{2\hbar^2} \sum_q |\langle \phi_q | A | \phi_n \rangle|^2 [\delta(\omega_{qn} - \omega) + \delta(\omega_{nq} - \omega)]. \quad (1.12)$$

La transition  $|\phi_n\rangle \rightarrow |\phi_q\rangle$  correspond à un processus d'absorption si  $\epsilon_q > \epsilon_n$  et à un processus d'émission induite si  $\epsilon_q < \epsilon_n$ .

On désigne par  $dW/dt|_{\text{abs}}$  l'énergie absorbée par unité de temps par le système en équilibre thermodynamique à la température  $T$ . On la calcule à partir du premier terme de l'expression (1.12), sommé sur tous les états initiaux  $|\phi_n\rangle$  pondérés par leurs probabilités moyennes d'occupation à l'équilibre  $\Pi_n \propto e^{-\beta\epsilon_n}$  :

$$\left. \frac{dW}{dt} \right|_{\text{abs}} = \frac{\pi a^2}{2\hbar^2} \sum_{n,q} \Pi_n \hbar \omega |A_{qn}|^2 \delta(\omega_{qn} - \omega). \quad (1.13)$$

De même, on désigne par  $dW/dt|_{\text{ém}}$  l'énergie émise par unité de temps. On la calcule de manière analogue 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, l'opérateur  $A$  étant 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 effectivement reçue par unité de temps par le système se calcule en effectuant le bilan  $dW/dt|_{\text{abs}} - dW/dt|_{\text{ém}}$  :

$$\left. \frac{dW}{dt} \right|_{\text{abs}} - \left. \frac{dW}{dt} \right|_{\text{ém}} = \frac{\pi a^2}{2\hbar} \sum_{n,q} (\Pi_n - \Pi_q) \omega |A_{qn}|^2 \delta(\omega_{qn} - \omega). \quad (1.16)$$

C'est une quantité positive<sup>2</sup>. La formule (1.16) est une expression microscopique de l'énergie totale reçue par unité de temps par le système, c'est-à-dire

<sup>2</sup> En effet, pour  $\omega > 0$ , on a  $\epsilon_q > \epsilon_n$  et donc  $\Pi_n > \Pi_q$ .

de la puissance moyenne dissipée  $\overline{dW/dt}$ . En comparant la formule (1.16) avec la définition de la fonction spectrale<sup>3</sup>  $\xi_{AA}(\omega)$ , on vérifie la relation :

$$\boxed{\frac{\overline{dW}}{dt} = \frac{1}{2} a^2 \omega \xi_{AA}(\omega).} \quad (1.17)$$

La fonction spectrale  $\xi_{AA}(\omega)$  n'étant autre que la partie imaginaire  $\chi''_{AA}(\omega)$  de la susceptibilité généralisée, les expressions (1.5) et (1.17) de  $\overline{dW/dt}$  sont bien identiques. Le lien étroit entre les calculs effectués *via* la théorie de la réponse linéaire et *via* la règle d'or de Fermi vient de ce que, dans les deux cas, il s'agit de traitements au premier ordre en perturbations.

### 1.3. Détermination de la susceptibilité généralisée

Les parties réelle et imaginaire de la susceptibilité généralisée se déduisant l'une de l'autre au moyen des relations de Kramers-Kronig, il résulte des formules (1.5) ou (1.17) que la mesure de la dissipation moyenne d'énergie en fonction de la fréquence angulaire du champ extérieur suffit en principe à déterminer la susceptibilité généralisée et la fonction de réponse linéaire.

## 2. Fluctuations à l'équilibre

À l'équilibre, la corrélation entre les fluctuations de deux grandeurs physiques est caractérisée par la fonction de corrélation des opérateurs associés. Dans le cas classique, la fonction de corrélation  $\tilde{C}_{BA}(t)$  de deux opérateurs  $A$  et  $B$  est définie sans ambiguïté (pour des opérateurs centrés, on a  $\tilde{C}_{BA}(t) = \langle B(t)A \rangle$ ). Dans le cas quantique en revanche, à cause de la non-commutation des opérateurs, on fait couramment appel à deux définitions, non équivalentes, de la fonction de corrélation de deux opérateurs  $A$  et  $B$ . Il en est également ainsi pour la fonction d'autocorrélation d'un opérateur  $A$ , car  $A(t)$  ne commute pas en général avec  $A(t')$ .

### 2.1. Fonctions de corrélation symétrique et canonique

Nous nous limitons ici à l'étude des fonctions de corrélation de deux opérateurs hermitiques  $A$  et  $B$  dont les parties diagonales par rapport à  $H_0$  sont nulles ( $A^0 = 0$ ,  $B^0 = 0$ ). Cette hypothèse implique notamment que  $A$  et  $B$  sont centrés :

$$\langle A \rangle = \text{Tr}(\rho_0 A) = 0, \quad \langle B \rangle = \text{Tr}(\rho_0 B) = 0. \quad (2.1)$$

<sup>3</sup> La fonction spectrale  $\xi_{AA}(\omega)$  est définie par la formule :

$$\xi_{AA}(\omega) = \frac{\pi}{\hbar} \sum_{n,q} (\Pi_n - \Pi_q) |A_{qn}|^2 \delta(\omega_{qn} - \omega).$$

- *Fonction de corrélation symétrique*

La fonction de corrélation symétrique  $\tilde{S}_{BA}(t)$  de deux opérateurs centrés  $A$  et  $B$  est définie par la formule :

$$\tilde{S}_{BA}(t) = \frac{1}{2} \langle \{A, B(t)\}_+ \rangle, \quad (2.2)$$

où  $\{A, B(t)\}_+ = AB(t) + B(t)A$  désigne l'anticommutateur de  $A$  et de  $B(t)$ . 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  $A$ .

- *Fonction de corrélation canonique*

Pour les systèmes en équilibre canonique, on utilise également la fonction de corrélation canonique des opérateurs  $A$  et  $B$ , définie par :

$$\tilde{K}_{BA}(t) = \frac{1}{\beta} \int_0^\beta \langle e^{\lambda H_0} A e^{-\lambda H_0} B(t) \rangle d\lambda. \quad (2.4)$$

## 2.2. Expression des transformées de Fourier $S_{BA}(\omega)$ et $K_{BA}(\omega)$ sur une base propre de $H_0$

Soient  $S_{BA}(\omega)$  et  $K_{BA}(\omega)$  les transformées de Fourier respectives de  $\tilde{S}_{BA}(t)$  et  $\tilde{K}_{BA}(t)$  :

$$S_{BA}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{S}_{BA}(t) e^{i\omega t} dt, \quad K_{BA}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{K}_{BA}(t) e^{i\omega t} dt. \quad (2.5)$$

- *Expression de  $S_{BA}(\omega)$*

Des formules :

$$\langle B(t)A \rangle = \sum_{n,q} \Pi_n B_{nq} A_{qn} e^{-i\omega_{qn}t} \quad (2.6)$$

et :

$$\langle AB(t) \rangle = \sum_{n,q} \Pi_q A_{qn} B_{nq} e^{-i\omega_{qn}t}, \quad (2.7)$$

on déduit l'expression de  $S_{BA}(\omega)$  :

$$S_{BA}(\omega) = \pi \sum_{n,q} (\Pi_n + \Pi_q) B_{nq} A_{qn} \delta(\omega_{qn} - \omega). \quad (2.8)$$

- Expression de  $K_{BA}(\omega)$

Pour obtenir  $K_{BA}(\omega)$ , on réécrit tout d'abord la formule (2.4) pour  $\tilde{K}_{BA}(t)$  sous la forme :

$$\tilde{K}_{BA}(t) = \frac{1}{\beta\hbar} \sum_{n,q} (\Pi_n - \Pi_q) \frac{B_{nq} A_{qn}}{\omega_{qn}} e^{i\omega_{nq}t}. \quad (2.9)$$

On en déduit l'expression de  $K_{BA}(\omega)$  :

$$K_{BA}(\omega) = \frac{2\pi}{\beta\hbar} \sum_{n,q} (\Pi_n - \Pi_q) \frac{B_{nq} A_{qn}}{\omega_{qn}} \delta(\omega_{qn} - \omega). \quad (2.10)$$

### 2.3. Relation entre $S_{BA}(\omega)$ et $K_{BA}(\omega)$

Compte tenu de l'identité :

$$\Pi_n - \Pi_q = (\Pi_n + \Pi_q) \frac{\Pi_n - \Pi_q}{\Pi_n + \Pi_q} = (\Pi_n + \Pi_q) \frac{1 - e^{-\beta(\epsilon_q - \epsilon_n)}}{1 + e^{-\beta(\epsilon_q - \epsilon_n)}}, \quad (2.11)$$

on déduit des formules (2.8) et (2.10) une relation directe (ne faisant pas intervenir la base propre de  $H_0$ ) entre  $S_{BA}(\omega)$  et  $K_{BA}(\omega)$  :

$$S_{BA}(\omega) = \frac{\beta\hbar\omega}{2} \coth \frac{\beta\hbar\omega}{2} K_{BA}(\omega). \quad (2.12)$$

### 2.4. Limite classique

À la limite classique, les différents opérateurs commutent, et l'on a :

$$\tilde{S}_{BA}(t) = \tilde{K}_{BA}(t) = \tilde{C}_{BA}(t). \quad (2.13)$$

Les deux fonctions de corrélation symétrique et canonique sont donc identiques dans la limite classique.

Corrélativement, en ce qui concerne les transformées de Fourier de ces fonctions, on a, dans la limite classique  $\beta\hbar\omega \ll 1$  :

$$S_{BA}(\omega) = K_{BA}(\omega) = C_{BA}(\omega). \quad (2.14)$$

## 3. Théorème de fluctuation-dissipation

Le *théorème de fluctuation-dissipation* constitue le noyau central de la théorie de la réponse linéaire. Il exprime une relation générale entre la réponse

ou la relaxation en régime linéaire et les fluctuations à l'équilibre<sup>4</sup>. Il permet notamment de relier la dissipation d'énergie au cours des processus irréversibles linéaires et la densité spectrale des fluctuations à l'équilibre. Le théorème de fluctuation-dissipation est utilisé pour prédire les caractéristiques des fluctuations ou du bruit thermique à partir de celles de l'admittance, ou, à l'inverse, pour obtenir l'admittance à partir des fluctuations thermiques. Le théorème de Nyquist constitue un exemple de la première démarche, tandis que la démonstration d'Onsager des relations de réciprocité entre les coefficients cinétiques est l'exemple le plus ancien de la seconde.

La première formulation de ce théorème a été effectuée par A. Einstein en 1905 dans le cadre de son étude du mouvement brownien. Ce résultat a été étendu par H. Nyquist en 1928 au bruit thermique dans un circuit électrique à l'équilibre, puis généralisé par L. Onsager en 1931 sous la forme d'une hypothèse sur la régression des fluctuations. Le théorème de fluctuation-dissipation a été démontré dans le cadre de la théorie quantique de la réponse linéaire par H.B. Callen et T.A. Welton en 1951, puis par R. Kubo en 1957.

### 3.1. Relation entre $S_{BA}(\omega)$ ou $K_{BA}(\omega)$ et la fonction spectrale $\xi_{BA}(\omega)$

On vérifie, en utilisant les expressions (2.8) et (2.10) de  $S_{BA}(\omega)$  et  $K_{BA}(\omega)$ , ainsi que la définition de la fonction spectrale<sup>5</sup>  $\xi_{BA}(\omega)$ , les deux relations :

$$S_{BA}(\omega) = \hbar \coth \frac{\beta \hbar \omega}{2} \xi_{BA}(\omega) \quad (3.1)$$

et :

$$K_{BA}(\omega) = \frac{2}{\beta \omega} \xi_{BA}(\omega). \quad (3.2)$$

<sup>4</sup> On n'observe des violations de ce théorème que dans des systèmes hors d'équilibre, tels que les verres de spin ou les verres structuraux. Ces systèmes relaxent très lentement et présentent des propriétés de vieillissement : l'échelle de temps de la réponse à une perturbation extérieure ou d'une fonction de corrélation entre deux grandeurs physiques augmente avec l'âge du système, c'est-à-dire avec le temps écoulé depuis sa préparation. Autrement dit, ces fonctions décroissent d'autant plus lentement que le système est plus vieux. Le vieillissement se traduit notamment par la dépendance séparée des fonctions de réponse et/ou de corrélation de certaines variables dynamiques par rapport à leurs deux arguments temporels. Le théorème de fluctuation-dissipation n'est alors pas applicable.

<sup>5</sup> La fonction spectrale  $\xi_{BA}(\omega)$  est définie par la formule :

$$\xi_{BA}(\omega) = \frac{\pi}{\hbar} \sum_{n,q} (\Pi_n - \Pi_q) B_{nq} A_{qn} \delta(\omega_{qn} - \omega).$$

### 3.2. Formulations du théorème de fluctuation-dissipation

Les formules (3.1) et (3.2) conduisent, l'une comme l'autre, à des formulations du théorème de fluctuation-dissipation pour un système en équilibre thermodynamique à la température  $T = (k\beta)^{-1}$ .

Par exemple, dans le cas où le hamiltonien de perturbation est de la forme (1.1), la dissipation est liée à  $\xi_{AA}(\omega) = \chi''_{AA}$ , tandis que  $S_{AA}(\omega)$  ou  $K_{AA}(\omega)$  peuvent être interprétées comme la densité spectrale des fluctuations<sup>6</sup> de  $A$ . On peut écrire les relations :

$$\chi''_{AA}(\omega) = \left( \hbar \coth \frac{\beta \hbar \omega}{2} \right)^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{S}_{AA}(t) e^{i\omega t} dt \quad (3.3)$$

et :

$$\chi''_{AA}(\omega) = \frac{\beta \omega}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{K}_{AA}(t) e^{i\omega t} dt. \quad (3.4)$$

Les formules (3.3) et (3.4) montrent que la connaissance de la dissipation d'énergie dans le système perturbé par le champ  $a(t)$  couplé à la grandeur  $A$  est équivalente à celle de la dynamique des fluctuations de  $A$  à l'équilibre.

À la limite classique,  $\tilde{S}_{AA}(t)$  et  $\tilde{K}_{AA}(t)$  s'identifient à  $\tilde{C}_{AA}(t)$  (formule (2.14)), et les formules (3.3) et (3.4) s'écrivent :

$$\chi''_{AA}(\omega) = \frac{\beta \omega}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \langle A(t)A \rangle e^{i\omega t} dt. \quad (3.5)$$

### 3.3. Quelques exemples

Les applications du théorème de fluctuation-dissipation sont extrêmement nombreuses. En voici quelques exemples<sup>7</sup>.

- *Mouvement décrit par l'équation de Langevin généralisée*

On considère, au sein d'un fluide en équilibre, une particule dont le mouvement est décrit par l'équation de Langevin généralisée : la particule est soumise de la part du fluide environnant à une force fluctuante et à une force de frottement retardée. Au cours de la relaxation d'une fluctuation de vitesse, de l'énergie se trouve dissipée au sein du fluide.

L'admittance  $\mathcal{A}(\omega)$  n'est autre que la transformée de Fourier-Laplace  $\chi_{vx}(\omega)$  de la fonction de réponse linéaire  $\tilde{\chi}_{vx}(t)$ . On a  $\mathcal{A}(\omega) = 1/m[\gamma(\omega) - i\omega]$ ,

<sup>6</sup> Voir le paragraphe 4.2.

<sup>7</sup> Les exemples présentés ici sont classiques. Un autre exemple, quantique, concernant le déplacement d'un oscillateur harmonique couplé à un bain de phonons, sera traité dans le complément 14.A.

où  $\gamma(\omega)$  désigne le coefficient de frottement généralisé. La partie dissipative<sup>8</sup> de  $\mathcal{A}(\omega)$  est reliée à la fonction d'autocorrélation de la vitesse à l'équilibre :

$$\Re \mathcal{A}(\omega) = \frac{1}{2kT} \int_{-\infty}^{\infty} \langle v(t)v \rangle e^{i\omega t} dt. \quad (3.6)$$

La formule (3.6), appelée premier théorème de fluctuation-dissipation dans la terminologie de R. Kubo, découle de l'équation de Langevin généralisée. On peut également l'établir en appliquant la théorie de la réponse linéaire au système isolé constitué par la particule couplée avec le bain.

La partie réelle du coefficient de frottement généralisé est la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation de la force de Langevin :

$$\Re \gamma(\omega) = \frac{1}{2mkT} \int_{-\infty}^{\infty} \langle F(t)F \rangle e^{i\omega t} dt. \quad (3.7)$$

La formule (3.7), appelée second théorème de fluctuation-dissipation, se démontre à partir de la formule (3.6) et de l'équation de Langevin généralisée<sup>9</sup>.

• *Diffusion de la lumière par un fluide*

Une autre application du théorème de fluctuation-dissipation est mise en jeu lors de l'étude de la diffusion de la lumière par les fluctuations de densité d'un fluide. De la mesure du spectre 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 angulaire et de grande longueur d'onde, le spectre de la lumière diffusée peut se déduire des fonctions de réponse obtenues à partir des équations linéarisées de l'hydrodynamique.

Les expériences de diffusion de la lumière fournissent ainsi un moyen de mesurer les coefficients dissipatifs du fluide<sup>10</sup>.

<sup>8</sup> Les opérateurs vitesse et position ayant des signatures opposées par rapport au renversement du temps, la partie dissipative de  $\mathcal{A}(\omega)$  est sa partie réelle  $\chi'_{vx}(\omega)$ . On a en effet la relation  $\chi_{vx}(\omega) = -i\chi'_{vx}(\omega)$ . Une discussion analogue est effectuée au chapitre 15 en ce qui concerne la conductivité électrique.

<sup>9</sup> La densité spectrale de la force aléatoire est donc, dans le cas classique, proportionnelle à la partie réelle du coefficient de frottement généralisé :

$$S_F(\omega) = 2mkT \Re \gamma(\omega).$$

Dans le cas quantique, on a :

$$S_F(\omega) = \hbar\omega \coth \frac{\beta\hbar\omega}{2} m \Re \gamma(\omega).$$

<sup>10</sup> Voir le complément 16.B.

## 4. Positivité de $\omega\chi''_{AA}(\omega)$ . Susceptibilité statique

### 4.1. Positivité de $\omega\chi''_{AA}(\omega)$

On considère, comme précédemment, un système de hamiltonien non perturbé  $H_0$ , soumis à une perturbation  $-a(t)A$ , où  $a(t)$  est un champ harmonique de fréquence angulaire  $\omega$ .

L'expression microscopique (1.16) de la puissance moyenne dissipée  $\overline{dW/dt}$  montre que c'est une quantité positive : un système dissipatif stable absorbe en moyenne de la part du champ auquel il est couplé plus d'énergie qu'il ne lui en restitue. On en déduit, en faisant appel à l'expression (1.5) de  $\overline{dW/dt}$ , la positivité de  $\omega\chi''_{AA}(\omega)$  :

$$\omega\chi''_{AA}(\omega) \geq 0. \quad (4.1)$$

### 4.2. Généralisation du théorème de Wiener-Khintchine

Des formules (3.3) et (3.4), on déduit les égalités :

$$\omega\chi''_{AA}(\omega) = \omega \left( \hbar \coth \frac{\beta\hbar\omega}{2} \right)^{-1} S_{AA}(\omega) \quad (4.2)$$

et :

$$\omega\chi''_{AA}(\omega) = \frac{\beta\omega^2}{2} K_{AA}(\omega). \quad (4.3)$$

Les formules (4.2) et (4.3) montrent que la positivité de  $\omega\chi''_{AA}(\omega)$  entraîne celle de  $S_{AA}(\omega)$  et de  $K_{AA}(\omega)$  :

$$S_{AA}(\omega) \geq 0, \quad K_{AA}(\omega) \geq 0. \quad (4.4)$$

Les inégalités (4.4) assurent *a posteriori* qu'il est effectivement possible d'interpréter  $S_{AA}(\omega)$  ou  $K_{AA}(\omega)$  comme la densité spectrale (positive) des fluctuations de  $A$ . Les relations de Fourier (2.5) (écrites avec  $B = A$ ) représentent donc la généralisation du théorème de Wiener-Khintchine à une variable dynamique ou à une observable.

### 4.3. Susceptibilité statique

La partie imaginaire  $\chi''_{AA}(\omega)$  de la susceptibilité généralisée est une fonction impaire de  $\omega$ . En utilisant cette propriété, on peut déduire du théorème de fluctuation-dissipation l'expression de  $\chi_{AA}(\omega = 0)$  en termes d'une fonction de corrélation à l'équilibre.

La fonction  $\chi''_{AA}(\omega)$  étant impaire,  $\chi'_{AA}(\omega = 0)$  s'identifie avec la susceptibilité statique. La relation de Kramers-Kronig pour  $\chi'_{AA}(\omega = 0)$ ,

$$\chi'_{AA}(\omega = 0) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''_{AA}(\omega)}{\omega} d\omega, \quad (4.5)$$

fournit donc une représentation intégrale de la susceptibilité statique :

$$\chi_{AA}(\omega = 0) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''_{AA}(\omega)}{\omega} d\omega. \quad (4.6)$$

On en déduit, d'après le théorème de fluctuation-dissipation (3.4) :

$$\chi_{AA}(\omega = 0) = \frac{\beta}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} K_{AA}(\omega) d\omega. \quad (4.7)$$

On retrouve ainsi la relation de proportionnalité entre la susceptibilité statique et la fonction de corrélation canonique à temps égaux <sup>11</sup>  $\tilde{K}_{BA}(t = 0)$  :

$$\chi_{AA}(\omega = 0) = \beta \tilde{K}_{AA}(t = 0). \quad (4.8)$$

Dans le cas classique, la formule (4.8) s'écrit simplement :

$$\chi_{AA}(\omega = 0) = \beta \langle A^2 \rangle. \quad (4.9)$$

#### 4.4. Règle de somme thermodynamique

Comme l'on a supposé  $A^0 = 0$  (et donc  $\langle A \rangle = 0$ ), la susceptibilité statique est identique à la susceptibilité isotherme :

$$\chi_{AA}(\omega = 0) = \chi_{AA}^T = \left. \frac{\partial A}{\partial a} \right|_T. \quad (4.10)$$

Dans la formule (4.10),  $a$  désigne un champ extérieur statique appliqué au système.

La formule (4.8) (qui prend la forme (4.9) dans le cas classique) permet donc d'exprimer la dérivée thermodynamique  $\partial A / \partial a|_T$  en termes de la fonction de corrélation  $\tilde{K}_{AA}(t = 0)$  (égale à  $\langle A^2 \rangle$  dans le cas classique) :

$$\left. \frac{\partial A}{\partial a} \right|_T = \beta \tilde{K}_{AA}(t = 0). \quad (4.11)$$

La formule (4.11) constitue la *règle de somme thermodynamique*.

<sup>11</sup> En principe, l'expression de  $\chi_{BA}(\omega = 0)$  fait intervenir la fonction de corrélation canonique  $\tilde{K}_{B-B^0, A-A^0}(t = 0)$ . Celle-ci se réduit ici à  $\tilde{K}_{BA}(t = 0)$ , puisque l'on a supposé  $A^0 = 0$ ,  $B^0 = 0$ .

## 5. Règles de somme

De façon générale, les *règles de somme* de la théorie de la réponse linéaire sont des relations intégrales exactes que doit vérifier toute susceptibilité généralisée. Elles stipulent que chacun des moments de  $\chi_{BA}(\omega)$  doit être égal à une fonction de corrélation à l'équilibre à temps égaux de certaines dérivées des opérateurs  $A(t)$  et  $B(t)$ . La règle de somme thermodynamique et la règle de somme des forces d'oscillateurs sont les exemples les plus marquants de règles de somme. En pratique, les règles de somme imposent des contraintes aux modèles phénoménologiques susceptibles d'être proposés pour les susceptibilités généralisées (notamment en ce qui concerne leur comportement aux grandes fréquences angulaires).

Nous allons établir les règles de somme, en nous limitant au cas simple de la réponse d'une grandeur  $A$  à son propre champ conjugué.

### 5.1. Démonstration

Pour étudier le comportement de la susceptibilité  $\chi_{AA}(\omega)$  aux grandes fréquences angulaires, on introduit la fonction  $\chi_{AA}(z)$ , définie par sa représentation spectrale en termes de  $\chi''_{AA}(\omega)$  :

$$\chi_{AA}(z) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''_{AA}(\omega)}{\omega - z} d\omega, \quad \Im m z \neq 0. \quad (5.1)$$

On développe le second membre de l'équation (5.1) en puissances de  $1/z$  :

$$\chi_{AA}(z) = -\frac{1}{z} \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \omega \frac{\chi''_{AA}(\omega)}{\omega} d\omega - \frac{1}{z^2} \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \omega^2 \frac{\chi''_{AA}(\omega)}{\omega} d\omega - \dots \quad (5.2)$$

Les coefficients du développement (5.2) sont proportionnels aux moments d'ordre  $n \geq 1$  de  $\chi''_{AA}(\omega)/\omega$ .

D'après le théorème de fluctuation-dissipation (3.4), on a l'égalité :

$$\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \omega^n \frac{\chi''_{AA}(\omega)}{\omega} d\omega = \frac{\beta}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \omega^n K_{AA}(\omega) d\omega, \quad n \geq 0. \quad (5.3)$$

Le développement (5.2) fait donc intervenir les moments d'ordre  $n \geq 1$  de  $K_{AA}(\omega)$ . D'après les propriétés de la transformation de Fourier, chacun des moments de  $K_{AA}(\omega)$  (y compris celui d'ordre zéro, qui ne figure pas dans le développement (5.2)) est proportionnel à la dérivée de même ordre<sup>12</sup>, calculée

<sup>12</sup> On a en effet, par définition :

$$\tilde{K}_{AA}(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} K_{AA}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega.$$

On en déduit l'expression du moment d'ordre  $n$  de  $K_{AA}(\omega)$  :

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \omega^n K_{AA}(\omega) d\omega = \left( i \frac{d}{dt} \right)^n \tilde{K}_{AA}(t) \Big|_{t=0}, \quad n \geq 0.$$

pour  $t = 0$ , de la fonction d'autocorrélation  $\tilde{K}_{AA}(t)$ . On en déduit la formule :

$$\boxed{\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \omega^n \frac{\chi''_{AA}(\omega)}{\omega} d\omega = \beta \left( i \frac{d}{dt} \right)^n \tilde{K}_{AA}(t) \Big|_{t=0}, \quad n \geq 0.} \quad (5.4)$$

L'expression figurant au second membre de l'équation (5.4) est une quantité finie. Les relations ainsi obtenues pour les diverses valeurs de  $n \geq 0$  constituent les règles de somme que doit satisfaire  $\chi''_{AA}(\omega)$ .

Les formules (5.4) n'ont d'intérêt que pour  $n$  pair. En effet, comme  $\chi''_{AA}(\omega)$  est une fonction impaire de  $\omega$ , les moments d'ordre impair de  $\chi''_{AA}(\omega)/\omega$  sont nuls. Corrélativement,  $\tilde{K}_{AA}(t)$  est une fonction paire de  $t$  analytique en  $t = 0$ . Ses dérivées d'ordre impair à l'origine sont nulles.

Dans le cas classique, on déduit de l'équation (5.4), écrite pour le moment d'ordre  $2p$  de  $\chi''_{AA}(\omega)/\omega$ , la relation :

$$\boxed{\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \omega^{2p-1} \chi''_{AA}(\omega) d\omega = \beta \langle [A^{(p)}]^2 \rangle, \quad p \geq 0.} \quad (5.5)$$

## 5.2. Retour sur la règle de somme thermodynamique

La formule (5.4) pour  $n = 0$  s'écrit :

$$\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''_{AA}(\omega)}{\omega} d\omega = \beta \tilde{K}_{AA}(t = 0). \quad (5.6)$$

On peut réécrire l'égalité (5.6) sous la forme équivalente :

$$\chi_{AA}(\omega = 0) = \beta \tilde{K}_{AA}(t = 0), \quad (5.7)$$

formule qui n'est autre que la règle de somme thermodynamique (4.8).

## 5.3. Règle de somme- $f$

Nous allons examiner plus en détail la règle de somme (5.5) dans le cas  $p = 1$  :

$$\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \omega \chi''_{AA}(\omega) d\omega = \beta \langle \dot{A}^2 \rangle. \quad (5.8)$$

Il s'agit d'une propriété connue sous le nom de *règle de somme- $f$* . Nous allons la vérifier sur l'exemple de la polarisation d'un atome perturbé par un champ électrique.

La susceptibilité généralisée associée à la polarisation d'un atome, initialement dans son état fondamental  $|\phi_0\rangle$  et perturbé par un champ électrique parallèle à l'axe  $Ox$ , est :

$$\chi(\omega) = \frac{e^2}{\hbar} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \sum_n |\langle \phi_n | x | \phi_0 \rangle|^2 \left( -\frac{1}{\omega - \omega_{n0} + i\epsilon} + \frac{1}{\omega + \omega_{n0} + i\epsilon} \right). \quad (5.9)$$

Dans la formule (5.9), les états  $\{|\phi_n\rangle\}$  ( $n > 0$ ) sont les autres états propres non perturbés et les quantités  $\omega_{n0}$  les fréquences angulaires de Bohr. On a :

$$\chi''(\omega) = \frac{\pi e^2}{\hbar} \sum_n |\langle \phi_n | x | \phi_0 \rangle|^2 [\delta(\omega - \omega_{n0}) - \delta(\omega + \omega_{n0})]. \quad (5.10)$$

La règle de somme- $f$  (5.8) s'écrit dans ce cas :

$$\frac{2m}{\hbar} \sum_n |\langle \phi_n | x | \phi_0 \rangle|^2 \omega_{n0} = 1. \quad (5.11)$$

La formule (5.11) n'est autre que la règle de somme de Thomas-Reiche-Kuhn des forces d'oscillateurs.

#### 5.4. Modèles phénoménologiques et règles de somme

Les diverses règles de somme constituent un ensemble de contraintes auxquelles les modèles phénoménologiques n'obéissent que partiellement.

Revenons sur l'exemple de la susceptibilité  $\chi_{xx}(\omega)$  de l'oscillateur amorti par frottement visqueux, donnée par la formule :

$$\chi_{xx}(\omega) = \frac{1}{m} \frac{1}{-\omega^2 + \omega_0^2 - i\gamma\omega}. \quad (5.12)$$

On a :

$$\chi''(\omega) = \frac{1}{m} \frac{\gamma\omega}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \gamma^2\omega^2}. \quad (5.13)$$

Les moments d'ordre impair de  $\chi''_{xx}(\omega)/\omega$  sont bien nuls. Les deux premiers moments d'ordre pair non nuls de  $\chi''_{xx}(\omega)/\omega$  sont finis. La règle de somme thermodynamique et la règle de somme- $f$  sont vérifiées quel que soit  $\gamma$ . On a en effet les égalités :

$$\frac{1}{m\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\gamma}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \gamma^2\omega^2} d\omega = \frac{1}{m\omega_0^2} \quad (5.14)$$

(règle de somme thermodynamique) et :

$$\frac{1}{m\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\gamma\omega^2}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \gamma^2\omega^2} d\omega = \frac{1}{m} \quad (5.15)$$

(règle de somme- $f$ ).

En revanche, les moments d'ordre pair plus élevé de  $\chi''_{xx}(\omega)/\omega$  divergent. Cette divergence met en évidence le fait que le modèle d'amortissement visqueux avec un coefficient de frottement indépendant de  $\omega$  n'est pas satisfaisant aux grandes fréquences angulaires. On peut améliorer ce modèle en introduisant un coefficient de frottement généralisé  $\gamma(\omega)$  (l'équation du mouvement de l'oscillateur fait alors intervenir une force de frottement retardée). Par exemple, avec le coefficient de frottement généralisé :

$$\gamma(\omega) = \gamma \frac{\omega_c}{\omega_c - i\omega}, \quad (5.16)$$

dans lequel  $\omega_c$  désigne une fréquence angulaire caractéristique du fluide amortissant le mouvement de l'oscillateur, le moment d'ordre 4 de  $\chi''_{xx}(\omega)/\omega$  devient fini, les moments d'ordre supérieur de cette quantité continuant toutefois à diverger.

## Bibliographie

- 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, 1973.
- 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, M. TODA and N. HASHITSUME, *Statistical physics II : nonequilibrium statistical mechanics*, Springer-Verlag, Berlin, second edition, 1991.
- P.C. MARTIN, *Measurements and correlation functions*, Cours des 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*, Wiley, New York, second edition, 1998.
- D. ZUBAREV, V. MOROZOV and G. RÖPKE, *Statistical mechanics of nonequilibrium processes*, Vol. 2 : *Relaxation and hydrodynamic processes*, Akademie Verlag, Berlin, 1997.
- R. ZWANZIG, *Nonequilibrium statistical mechanics*, Oxford University Press, Oxford, 2001.

## Références

- H. NYQUIST, Thermal agitation of electric charge in conductors, *Phys. Rev.* **32**, 110 (1928).
- L. ONSAGER, Reciprocal relations in irreversible processes I, *Phys. Rev.* **37**, 405 (1931); II, *Phys. Rev.* **38**, 2265 (1931).
- 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).

R. KUBO, The fluctuation-dissipation theorem and Brownian motion, 1965, *Tokyo Summer Lectures in Theoretical Physics* (R. KUBO Editor), Syokabo, Tokyo and Benjamin, New-York, 1966.

R. KUBO, The fluctuation-dissipation theorem, *Rep. Prog. Phys.* **29**, 255 (1966).

# Complément 14.A

## Dynamique dissipative d'un oscillateur harmonique

### 1. Oscillateur couplé à un bain thermique

La dynamique dissipative classique ou quantique d'un oscillateur harmonique peut être étudiée dans le cadre du modèle de Caldeira et Leggett. L'oscillateur considéré est couplé linéairement à un environnement constitué d'un nombre infini d'oscillateurs indépendants en équilibre thermique. Ce couplage donne lieu à un amortissement. Le modèle étant linéaire, il est possible de déterminer exactement la fonction de réponse du déplacement de l'oscillateur amorti, et, grâce au théorème de fluctuation-dissipation, d'en déduire la fonction de corrélation associée.

Nous allons tout d'abord rappeler l'expression de la fonction de réponse et de la susceptibilité associées au déplacement de l'oscillateur non couplé, et calculer la fonction de corrélation correspondante. Nous examinerons ensuite comment la dynamique de l'oscillateur est modifiée par le couplage.

### 2. Dynamique de l'oscillateur non couplé

Le hamiltonien d'un oscillateur harmonique à une dimension de masse  $m$  et de fréquence angulaire propre  $\omega_0$  s'écrit, en fonction du déplacement  $x$  et de l'impulsion  $p$  :

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega_0^2 x^2. \quad (2.1)$$

Il peut aussi s'écrire en termes des opérateurs annihilation et création<sup>1</sup>  $a$  et  $a^\dagger$  :

$$H_0 = \hbar\omega_0 \left( a^\dagger a + \frac{1}{2} \right). \quad (2.2)$$

---

<sup>1</sup> On rappelle les formules :

$$x = \left( \frac{\hbar}{2m\omega_0} \right)^{1/2} (a + a^\dagger), \quad p = -i \left( \frac{m\hbar\omega_0}{2} \right)^{1/2} (a - a^\dagger).$$

L'oscillateur est soumis en outre à une force extérieure  $F(t)$ . Le hamiltonien de perturbation correspondant est :

$$H_1(t) = -F(t)x. \quad (2.3)$$

### 2.1. Fonction de réponse du déplacement

La fonction de réponse du déplacement  $\tilde{\chi}_{xx}(t)$  est une combinaison linéaire des quatre fonctions de réponse  $\tilde{\chi}_{aa^\dagger}(t)$ ,  $\tilde{\chi}_{a^\dagger a}(t)$ ,  $\tilde{\chi}_{aa}(t)$  et  $\tilde{\chi}_{a^\dagger a^\dagger}(t)$ . Étant données les expressions de  $a(t)$  et  $a^\dagger(t)$ ,

$$a(t) = ae^{-i\omega_0 t}, \quad a^\dagger(t) = a^\dagger e^{i\omega_0 t}, \quad (2.4)$$

on a, d'après les formules de Kubo,

$$\tilde{\chi}_{aa^\dagger}(t) = \frac{i}{\hbar} \Theta(t) e^{-i\omega_0 t}, \quad \tilde{\chi}_{a^\dagger a}(t) = -\frac{i}{\hbar} \Theta(t) e^{i\omega_0 t}, \quad (2.5)$$

et :

$$\tilde{\chi}_{aa}(t) = 0, \quad \tilde{\chi}_{a^\dagger a^\dagger}(t) = 0. \quad (2.6)$$

La fonction de réponse du déplacement se réduit donc à une somme de deux termes :

$$\tilde{\chi}_{xx}(t) = \frac{\hbar}{2m\omega_0} [\tilde{\chi}_{aa^\dagger}(t) + \tilde{\chi}_{a^\dagger a}(t)]. \quad (2.7)$$

Compte tenu des formules (2.5), on a :

$$\tilde{\chi}_{xx}(t) = \Theta(t) \frac{\sin \omega_0 t}{m\omega_0}. \quad (2.8)$$

### 2.2. Susceptibilité généralisée

La susceptibilité généralisée  $\chi_{xx}(\omega)$  est la transformée de Fourier de  $\tilde{\chi}_{xx}(t)$  :

$$\chi_{xx}(\omega) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_0^\infty \tilde{\chi}_{xx}(t) e^{i\omega t} e^{-\epsilon t} dt. \quad (2.9)$$

On obtient, à partir de la formule (2.8) :

$$\chi_{xx}(\omega) = \frac{1}{2m\omega_0} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \left( -\frac{1}{\omega - \omega_0 + i\epsilon} + \frac{1}{\omega + \omega_0 + i\epsilon} \right). \quad (2.10)$$

Les parties réelle et imaginaire de  $\chi_{xx}(\omega)$  sont :

$$\begin{cases} \chi'_{xx}(\omega) = \frac{1}{2m\omega_0} \left( -\text{vp} \frac{1}{\omega - \omega_0} + \text{vp} \frac{1}{\omega + \omega_0} \right) \\ \chi''_{xx}(\omega) = \frac{\pi}{2m\omega_0} [\delta(\omega - \omega_0) - \delta(\omega + \omega_0)]. \end{cases} \quad (2.11).$$

### 2.3. Fonction d'autocorrélation du déplacement

La fonction d'autocorrélation symétrique du déplacement de l'oscillateur est :

$$\tilde{S}_{xx}(t) = \frac{1}{2} \langle xx(t) + x(t)x \rangle. \quad (2.12)$$

Les moyennes à l'équilibre  $\langle aa \rangle$  et  $\langle a^\dagger a^\dagger \rangle$  étant nulles, on a simplement :

$$\tilde{S}_{xx}(t) = \frac{\hbar}{4m\omega_0} [\tilde{S}_{aa^\dagger}(t) + \tilde{S}_{a^\dagger a}(t)], \quad (2.13)$$

soit, compte tenu des expressions (2.4) de  $a(t)$  et  $a^\dagger(t)$  :

$$\tilde{S}_{xx}(t) = \frac{\hbar}{2m\omega_0} \langle aa^\dagger + a^\dagger a \rangle \cos \omega_0 t. \quad (2.14)$$

Les moyennes à l'équilibre  $\langle a^\dagger a \rangle$  et  $\langle aa^\dagger \rangle$  sont données par les formules :

$$\langle a^\dagger a \rangle = n_0, \quad \langle aa^\dagger \rangle = 1 + n_0, \quad (2.15)$$

où  $n_0 = (e^{\beta\hbar\omega_0} - 1)^{-1}$  désigne la fonction de distribution de Bose-Einstein à la température  $T = (k\beta)^{-1}$ . On en déduit la fonction d'autocorrélation symétrique du déplacement,

$$\boxed{\tilde{S}_{xx}(t) = \frac{\hbar}{2m\omega_0} \coth \frac{\beta\hbar\omega_0}{2} \cos \omega_0 t,} \quad (2.16)$$

et, par transformation de Fourier, la fonction spectrale associée :

$$\boxed{S_{xx}(\omega) = \frac{\pi\hbar}{2m\omega_0} \coth \frac{\beta\hbar\omega_0}{2} [\delta(\omega - \omega_0) + \delta(\omega + \omega_0)].} \quad (2.17)$$

En l'absence de couplage, l'oscillateur n'est pas amorti. La fonction de réponse et la fonction d'autocorrélation de son déplacement oscillent indéfiniment sans décroître, comme le montrent les formules (2.8) et (2.16).

### 2.4. Théorème de fluctuation-dissipation

On peut réécrire l'expression (2.17) de  $S_{xx}(\omega)$  sous la forme :

$$S_{xx}(\omega) = \frac{\pi\hbar}{2m\omega_0} \coth \frac{\beta\hbar\omega}{2} [\delta(\omega - \omega_0) - \delta(\omega + \omega_0)]. \quad (2.18)$$

En comparant la formule (2.18) avec l'expression (2.11) de  $\chi''_{xx}(\omega)$ , on vérifie le théorème de fluctuation-dissipation associé au déplacement de l'oscillateur :

$$S_{xx}(\omega) = \hbar \coth \frac{\beta\hbar\omega}{2} \chi''_{xx}(\omega). \quad (2.19)$$

En réalité, l'oscillateur non couplé n'est pas amorti et ne constitue pas un véritable système dissipatif. D'après la formule (2.11) pour  $\chi''_{xx}(\omega)$ , l'oscillateur n'absorbe d'énergie qu'à la fréquence angulaire propre  $\omega_0$ . Les fluctuations du déplacement se produisent exclusivement à cette fréquence angulaire, comme le montre la formule (2.16) pour  $\tilde{S}_{xx}(t)$ . Le théorème de fluctuation-dissipation traite ce cas limite de manière cohérente (formule (2.19)).

## 3. Fonctions de réponse et susceptibilités d'un oscillateur couplé à un bain

Le couplage de l'oscillateur à un bain permet de générer un véritable système dissipatif. Il est nécessaire, pour qu'il en soit ainsi, que le nombre des oscillateurs du bain tende vers l'infini, leurs fréquences angulaires formant alors un continuum.

### 3.1. Hamiltonien de Caldeira et Leggett

Le hamiltonien de Caldeira et Leggett s'écrit, pour le problème étudié,

$$H_{C-L} = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega_0^2 x^2 + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N \left[ \frac{p_n^2}{m_n} + m_n \omega_n^2 \left( x_n - \frac{c_n}{m_n \omega_n^2} x \right)^2 \right], \quad (3.1)$$

où l'indice  $n = 1, \dots, N$  désigne chacun des oscillateurs du bain (on peut considérer qu'il s'agit de modes de phonons). Le terme de couplage bilinéaire entre l'oscillateur considéré et le bain est :

$$-\sum_{n=1}^N c_n x_n x = \hbar \sum_{n=1}^N g_n (b_n + b_n^\dagger)(a + a^\dagger), \quad (3.2)$$

où  $b_n$  et  $b_n^\dagger$  sont les opérateurs annihilation et création relatifs au mode  $n$ . Les quantités  $c_n$  ou  $g_n = -c_n(4mm_n\omega_0\omega_n)^{-1/2}$  sont des constantes de couplage.

On néglige généralement les termes  $b_n a + b_n^\dagger a^\dagger$ , qui correspondent à des processus dans lesquels deux quanta sont annihilés ou créés<sup>2</sup>. On écrit alors, à des constantes additives près :

$$H_{C-L} \simeq \hbar\omega_0 a^\dagger a + \sum_{n=1}^N \hbar\omega_n b_n^\dagger b_n + \sum_{n=1}^N \hbar g_n (a b_n^\dagger + a^\dagger b_n). \quad (3.3)$$

Le couplage entre le système et le bain s'effectue par des processus dans lesquels l'oscillateur gagne un quantum au détriment du mode  $n$ , et *vice versa*.

### 3.2. Formule générale pour la dérivée d'une fonction de réponse

Nous allons tout d'abord établir une formule générale<sup>3</sup> permettant d'exprimer la dérivée par rapport au temps d'une fonction de réponse. En dérivant la formule de Kubo pour la fonction de réponse  $\tilde{\chi}_{BA}(t)$ ,

$$\tilde{\chi}_{BA}(t) = \frac{i}{\hbar} \Theta(t) \langle [B(t), A] \rangle, \quad (3.4)$$

on obtient pour  $d\tilde{\chi}_{BA}(t)/dt$  l'expression suivante :

$$\frac{d\tilde{\chi}_{BA}(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} \delta(t) \langle [B, A] \rangle + \frac{i}{\hbar} \Theta(t) \langle [\dot{B}(t), A] \rangle. \quad (3.5)$$

Le second terme du second membre de l'équation (3.5) n'est autre que  $\tilde{\chi}_{\dot{B}A}(t)$ . On a donc :

$$\frac{d\tilde{\chi}_{BA}(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} \delta(t) \langle [B, A] \rangle + \tilde{\chi}_{\dot{B}A}(t). \quad (3.6)$$

### 3.3. Équations couplées pour les fonctions de réponse

On cherche à calculer la fonction de réponse  $\tilde{\chi}_{xx}(t)$  du déplacement de l'oscillateur couplé au bain, l'évolution du système global étant gouvernée par le hamiltonien de Caldeira et Leggett.

- Fonctions de réponse  $\tilde{\chi}_{aa^\dagger}(t)$  et  $\tilde{\chi}_{a^\dagger a}(t)$

En appliquant la formule générale (3.6) à  $d\tilde{\chi}_{aa^\dagger}(t)/dt$ , on obtient, compte tenu de la structure du hamiltonien (3.3) :

$$\frac{d\tilde{\chi}_{aa^\dagger}(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} \delta(t) - i\omega_0 \tilde{\chi}_{aa^\dagger}(t) - i \sum_n g_n \tilde{\chi}_{b_n a^\dagger}(t). \quad (3.7)$$

<sup>2</sup> Ces termes correspondent en couplage faible à des contributions rapidement oscillantes dont l'effet peut être négligé. Cette approximation est couramment utilisée en optique, où elle prend le nom d'*approximation de l'onde tournante*.

<sup>3</sup> Les notations employées sont celles de la théorie générale de la réponse linéaire.

On applique ensuite la formule (3.6) à  $d\tilde{\chi}_{b_n a^\dagger}(t)/dt$  :

$$\frac{d\tilde{\chi}_{b_n a^\dagger}(t)}{dt} = -i\omega_n \tilde{\chi}_{b_n a^\dagger}(t) - ig_n \tilde{\chi}_{aa^\dagger}(t). \quad (3.8)$$

L'équation (3.7) et l'ensemble des équations (3.8) forment un système d'équations différentielles couplées pour les fonctions de réponse  $\tilde{\chi}_{aa^\dagger}(t)$  et  $\tilde{\chi}_{b_n a^\dagger}(t)$ . On procède de manière analogue en ce qui concerne  $\tilde{\chi}_{a^\dagger a}(t)$ .

• *Fonctions de réponse  $\tilde{\chi}_{aa}(t)$  et  $\tilde{\chi}_{a^\dagger a^\dagger}(t)$*

Les fonctions de réponse  $\tilde{\chi}_{aa}(t)$  et  $\tilde{\chi}_{a^\dagger a^\dagger}(t)$  restent nulles en présence du couplage. En effet, si l'on applique la formule générale (3.6) à  $d\tilde{\chi}_{aa}(t)/dt$ , le terme inhomogène en  $\delta(t)$  ne fournit pas de contribution. La méthode précédente permet alors d'écrire un système d'équations différentielles couplées linéaires et homogènes pour les fonctions de réponse  $\tilde{\chi}_{aa}(t)$  et  $\tilde{\chi}_{b_n a}(t)$ , système dont la seule solution est  $\tilde{\chi}_{aa}(t) = \tilde{\chi}_{b_n a}(t) = 0$ . Le même argument s'applique à  $\tilde{\chi}_{a^\dagger a^\dagger}(t)$ .

### 3.4. Susceptibilité généralisée $\chi_{xx}(\omega)$

Aux équations différentielles couplées (3.7) et (3.8) pour les fonctions de réponse  $\tilde{\chi}_{aa^\dagger}(t)$  et  $\tilde{\chi}_{b_n a^\dagger}(t)$  correspondent, à  $\epsilon > 0$  fixé, des équations couplées pour les susceptibilités généralisées  $\chi_{aa^\dagger}(\omega + i\epsilon)$  et  $\chi_{b_n a^\dagger}(\omega + i\epsilon)$  :

$$\begin{cases} (\omega + i\epsilon - \omega_0)\chi_{aa^\dagger}(\omega + i\epsilon) = -\frac{1}{\hbar} + \sum_n g_n \chi_{b_n a^\dagger}(\omega + i\epsilon) \\ (\omega + i\epsilon - \omega_n)\chi_{b_n a^\dagger}(\omega + i\epsilon) = g_n \chi_{aa^\dagger}(\omega + i\epsilon). \end{cases} \quad (3.9)$$

On en déduit, après élimination des susceptibilités  $\chi_{b_n a^\dagger}(\omega + i\epsilon)$  et passage à la limite  $\epsilon \rightarrow 0^+$ , l'expression de  $\chi_{aa^\dagger}(\omega)$ ,

$$\chi_{aa^\dagger}(\omega) = -\frac{1}{\hbar} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{\omega + i\epsilon - \omega_0 - \sum_n g_n^2 (\omega + i\epsilon - \omega_n)^{-1}}, \quad (3.10)$$

et, de manière analogue, celle de  $\chi_{a^\dagger a}(\omega)$  :

$$\chi_{a^\dagger a}(\omega) = \frac{1}{\hbar} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{\omega + i\epsilon + \omega_0 - \sum_n g_n^2 (\omega + i\epsilon + \omega_n)^{-1}}. \quad (3.11)$$

La susceptibilité généralisée associée au déplacement de l'oscillateur couplé avec le bain se déduit de  $\chi_{aa^\dagger}(\omega)$  et  $\chi_{a^\dagger a}(\omega)$  :

$$\chi_{xx}(\omega) = \frac{\hbar}{2m\omega_0} [\chi_{aa^\dagger}(\omega) + \chi_{a^\dagger a}(\omega)]. \quad (3.12)$$

Pour étudier  $\chi_{xx}(\omega)$ , il faut donc analyser les formules (3.10) et (3.11).

## 4. Analyse de $\chi_{xx}(\omega)$

### 4.1. La fonction $\Sigma(\omega)$

La quantité centrale pour l'étude de  $\chi_{aa^\dagger}(\omega)$  est la fonction  $\Sigma(\omega)$  définie par la formule :

$$\Sigma(\omega) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \sum_n g_n^2 (\omega + i\epsilon - \omega_n)^{-1}. \quad (4.1)$$

Elle est de la forme :

$$\Sigma(\omega) = g^2 [\Delta(\omega) - i\Gamma(\omega)], \quad (4.2)$$

avec :

$$\begin{cases} g^2 \Delta(\omega) = \sum_n g_n^2 \text{vp} \frac{1}{\omega - \omega_n} \\ g^2 \Gamma(\omega) = \pi \sum_n g_n^2 \delta(\omega - \omega_n). \end{cases} \quad (4.3)$$

Pour décrire une dynamique irréversible, on se place dans la limite où le nombre  $N$  de modes du bain tend vers l'infini, leurs fréquences angulaires formant un continuum. Les parties réelle et imaginaire  $g^2 \Delta(\omega)$  et  $g^2 \Gamma(\omega)$  de  $\Sigma(\omega)$  peuvent être considérées dans cette limite comme des fonctions continues de  $\omega$ . Comme le montre la formule (4.1), le prolongement  $\Sigma(z)$  de la fonction  $\Sigma(\omega)$  à un argument complexe  $z$  est une fonction analytique dans le demi-plan complexe supérieur. Les fonctions  $\Delta(\omega)$  et  $\Gamma(\omega)$  ne sont donc pas indépendantes, mais reliées entre elles par des formules à la Kramers-Kronig. On a notamment :

$$\Delta(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{vp} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Gamma(\omega')}{\omega - \omega'} d\omega'. \quad (4.4)$$

### 4.2. Modélisation de $\Sigma(\omega)$

Il convient de choisir la fonction  $\Sigma(\omega)$  de façon à ce qu'elle soit adaptée à la description d'un environnement constitué de modes de phonons. Si l'on suppose pour simplifier que la constante de couplage  $g_n$  est indépendante de  $n$  et que l'on pose  $g_n = g_{\text{eff}}$ , la fonction  $\Gamma(\omega)$  s'écrit :

$$\Gamma(\omega) = \frac{\pi g_{\text{eff}}^2}{g^2} \sum_n \delta(\omega - \omega_n). \quad (4.5)$$

Elle est proportionnelle à la densité  $Z(\omega) = N^{-1} \sum_n \delta(\omega - \omega_n)$  de modes de phonons. Si l'on pose  $g_{\text{eff}}^2 = N^{-1} g^2$ , on a :

$$\Gamma(\omega) = \pi Z(\omega). \quad (4.6)$$

C'est donc cette fonction  $Z(\omega)$  qu'il convient de modéliser.

- Densité de modes de phonons

On peut choisir de la décrire simplement par un modèle de Debye :

$$Z(\omega) = \begin{cases} 3\omega^2/\omega_D^3, & 0 < \omega < \omega_D \\ 0, & \omega > \omega_D. \end{cases} \quad (4.7)$$

La fréquence angulaire de Debye  $\omega_D$  est une mesure de la largeur de bande des phonons.

- Fonction  $\Delta(\omega)$

Dans le modèle de Debye, on a, d'après les formules (4.4), (4.6) et (4.7) :

$$\Delta(\omega) = \text{vp} \int_0^{\omega_D} \frac{3\omega'^2}{\omega_D^3} \frac{1}{\omega - \omega'} d\omega'. \quad (4.8)$$

On en déduit notamment :

$$\Delta(\omega) \simeq \frac{1}{\omega}, \quad |\omega| \gg \omega_D, \quad (4.9)$$

et<sup>4</sup> :

$$\Delta(\omega = 0) = -\frac{3}{2\omega_D}. \quad (4.10)$$

L'intégration au second membre de l'équation (4.8) une fois effectuée, il vient :

$$\Delta(\omega) = -\frac{3}{\omega_D} \left[ \frac{1}{2} + \frac{\omega}{\omega_D} + \left( \frac{\omega}{\omega_D} \right)^2 \ln \left| \frac{\omega_D - \omega}{\omega} \right| \right]. \quad (4.11)$$

La fonction  $\Delta(\omega)$  est représentée sur la Fig. 1.

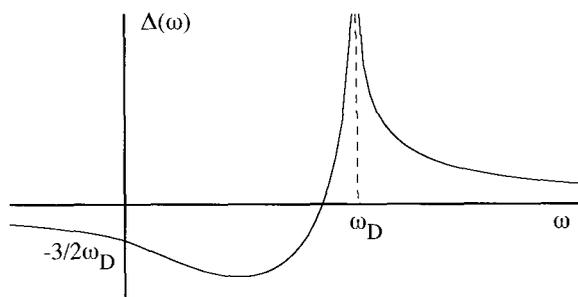


Fig. 1. Fonction  $\Delta(\omega)$  dans le modèle de Debye.

<sup>4</sup> Comme le montre la formule générale (4.4), le comportement  $\Delta(\omega) \simeq \omega^{-1}$  aux grandes fréquences angulaires de la fonction  $\Delta(\omega)$  n'est pas propre au modèle de Debye, mais est réalisé dans tous les cas (il est lié uniquement à la normalisation de la densité de modes  $Z(\omega)$ ). Par ailleurs, la propriété  $\Delta(\omega = 0) < 0$  est, elle aussi, vraie indépendamment de la modélisation choisie pour la densité de modes, puisque  $\Delta(\omega = 0) = \text{vp} \int_{-\infty}^{\infty} [Z(\omega)/\omega] d\omega$  et que  $Z(\omega)$  est une quantité positive.

### 4.3. Expression de $\chi_{aa^\dagger}(\omega)$ . Condition de stabilité

La susceptibilité  $\chi_{aa^\dagger}(\omega)$  s'écrit, en termes de la fonction  $\Sigma(\omega)$  :

$$\chi_{aa^\dagger}(\omega) = -\frac{1}{\hbar} \frac{1}{\omega + i\epsilon - \omega_0 - \Sigma(\omega)}. \quad (4.12)$$

Ses parties réelle et imaginaire sont donc :

$$\begin{cases} \chi'_{aa^\dagger}(\omega) = -\frac{1}{\hbar} \frac{\omega - \omega_0 - g^2\Delta(\omega)}{[\omega - \omega_0 - g^2\Delta(\omega)]^2 + [g^2\Gamma(\omega)]^2} \\ \chi''_{aa^\dagger}(\omega) = \frac{1}{\hbar} \frac{g^2\Gamma(\omega)}{[\omega - \omega_0 - g^2\Delta(\omega)]^2 + [g^2\Gamma(\omega)]^2}. \end{cases} \quad (4.13)$$

À fréquence angulaire nulle, on a :

$$\chi'_{aa^\dagger}(\omega = 0) = \frac{1}{\hbar} \frac{1}{\omega_0 + g^2\Delta(\omega = 0)}. \quad (4.14)$$

Or, selon la relation de Kramers-Kronig relative à la susceptibilité  $\chi_{aa^\dagger}(\omega)$ , la quantité  $\chi'_{aa^\dagger}(\omega = 0)$  s'écrit sous la forme :

$$\chi'_{aa^\dagger}(\omega = 0) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''_{aa^\dagger}(\omega)}{\omega} d\omega. \quad (4.15)$$

Dans un système dissipatif stable, l'intégrand  $\chi''_{aa^\dagger}(\omega)/\omega$  est positif<sup>5</sup>. On a donc nécessairement  $\chi'_{aa^\dagger}(\omega = 0) > 0$ , ce qui implique, d'après la formule (4.14) :

$$\omega_0 + g^2\Delta(\omega = 0) > 0. \quad (4.16)$$

Comme  $\Delta(\omega = 0) < 0$ , la condition de stabilité (4.16) impose que la constante de couplage  $g$  n'excede pas une certaine valeur  $g_{\max}$ . Dans le cas particulier du modèle de Debye,  $\Delta(\omega = 0)$  est donné par la formule (4.10). On a alors  $g_{\max} = (2\omega_0\omega_D/3)^{1/2}$ .

### 4.4. Recherche graphique des maxima de $\chi''_{aa^\dagger}(\omega)$

Comme le montre la formule (4.13),  $\chi''_{aa^\dagger}(\omega)$  présente en général un maximum au voisinage d'une solution  $\omega_m$  de l'équation :

$$\omega - \omega_0 - g^2\Delta(\omega) = 0. \quad (4.17)$$

On peut obtenir les solutions de l'équation (4.17) en recherchant les intersections de la courbe  $\Delta(\omega)$  avec la droite d'équation  $f(\omega) = g^{-2}(\omega - \omega_0)$ . La Fig. 2 présente, pour deux valeurs différentes de  $\omega_0$  (l'une supérieure, l'autre inférieure à  $\omega_D$ ) les constructions graphiques appropriées dans les cas de couplage faible et de couplage intermédiaire.

<sup>5</sup> L'opérateur d'entrée et l'opérateur de sortie (c'est-à-dire respectivement l'opérateur  $A$  et l'opérateur  $B$  de la théorie générale de la réponse linéaire) sont ici hermitiques conjugués l'un de l'autre. Il en résulte que  $\xi_{aa^\dagger}(\omega)$  n'est autre que  $\chi''_{aa^\dagger}(\omega)$ . La puissance moyenne dissipée, positive, est proportionnelle à  $\omega\xi_{aa^\dagger}(\omega)$ , c'est-à-dire à  $\omega\chi''_{aa^\dagger}(\omega)$ . Ceci assure la positivité de l'intégrand au second membre de la formule (4.15).

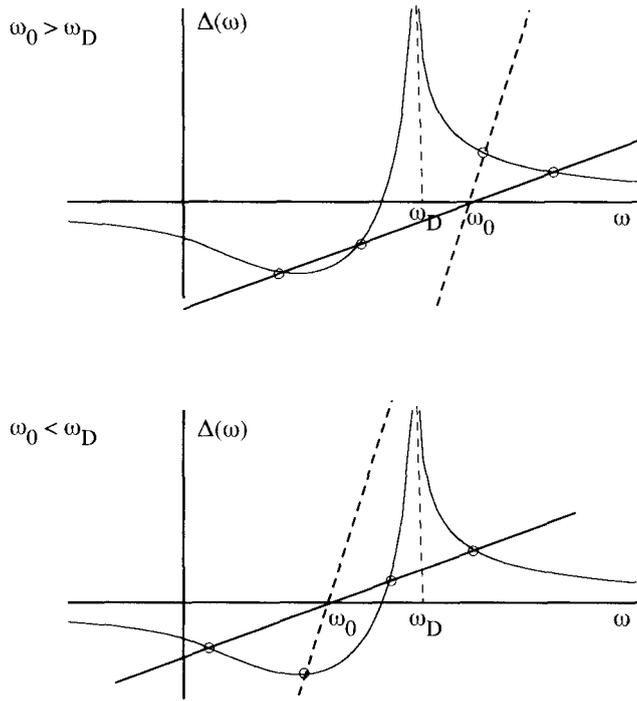


Fig. 2. Recherche des maxima de  $\chi''_{aa^\dagger}(\omega)$  pour  $\omega_0 > \omega_D$  et  $\omega_0 < \omega_D$ .

Lorsque la condition de stabilité (4.16) est vérifiée, l'ordonnée à l'origine de la droite d'équation  $f(\omega) = g^{-2}(\omega - \omega_0)$  est inférieure à  $\Delta(\omega = 0) = -3/2\omega_D$ . Toutes les solutions de l'équation (4.17) correspondent alors à des fréquences angulaires  $\omega_m > 0$ . Le nombre de solutions dépend de la force du couplage. Il existe une seule solution en couplage faible<sup>6</sup> (intersection de la courbe  $\Delta(\omega)$  avec la droite  $f(\omega)$  en pointillés), et trois solutions en couplage intermédiaire (intersection avec la droite  $f(\omega)$  en traits pleins).

<sup>6</sup> Il y a effectivement une seule solution en couplage faible, quelle que soit la valeur de  $\omega_0$ . La divergence logarithmique de la fonction  $\Delta(\omega)$  en  $\omega = \omega_D$  est un artéfact du modèle de Debye (dans une description plus réaliste de la densité de modes, la fonction  $\Delta(\omega)$  serait négative pour les petites valeurs de  $\omega$  et positive pour les grandes, la courbe  $\Delta(\omega)$  présentant l'allure d'une courbe de dispersion avec un maximum proche de la valeur maximale de la fréquence angulaire des phonons).

De manière générale, près d'un zéro  $\omega_m$  de l'équation (4.17), on peut écrire les développements suivants :

$$\begin{cases} \omega - \omega_0 - g^2\Delta(\omega) \simeq (\omega - \omega_m)[1 - g^2\Delta'(\omega_m)] + \dots \\ \Gamma(\omega) \simeq \Gamma(\omega_m) + \dots \end{cases} \quad (4.18)$$

Pour  $\omega \simeq \omega_m$ ,  $\chi''_{aa^\dagger}(\omega)$  prend donc approximativement la forme d'une lorentzienne centrée en  $\omega_m$ , de largeur à mi-hauteur  $2g^2\Gamma(\omega_m)[1 - g^2\Delta'(\omega_m)]^{-1}$  et de poids  $[1 - g^2\Delta'(\omega_m)]^{-1}$  :

$$\chi''_{aa^\dagger}(\omega) \simeq \frac{1}{\hbar} \frac{1}{1 - g^2\Delta'(\omega_m)} \frac{\frac{g^2\Gamma(\omega_m)}{1 - g^2\Delta'(\omega_m)}}{(\omega - \omega_m)^2 + \left[ \frac{g^2\Gamma(\omega_m)}{1 - g^2\Delta'(\omega_m)} \right]^2}, \quad \omega \simeq \omega_m. \quad (4.19)$$

L'expression correspondante de  $\chi'_{aa^\dagger}(\omega)$  est :

$$\chi'_{aa^\dagger}(\omega) \simeq -\frac{1}{\hbar} \frac{1}{1 - g^2\Delta'(\omega_m)} \frac{\omega - \omega_m}{(\omega - \omega_m)^2 + \left[ \frac{g^2\Gamma(\omega_m)}{1 - g^2\Delta'(\omega_m)} \right]^2}, \quad \omega \simeq \omega_m. \quad (4.20)$$

• *Forme de la solution en couplage faible*

Lorsque le couplage est faible, il est possible d'obtenir pour  $\chi'_{aa^\dagger}(\omega)$  et  $\chi''_{aa^\dagger}(\omega)$  des formules approchées valables pour l'ensemble des valeurs de  $\omega$ . En couplage faible, le terme  $[\omega - \omega_0 - g^2\Delta(\omega)]^2$  du dénominateur des formules (4.13) est grand devant le terme en  $[g^2\Gamma(\omega)]^2$  (sauf près de  $\omega_m$ , où il s'annule). Il est donc légitime, dans les termes très petits  $g^2\Gamma(\omega)$  et  $g^2\Delta(\omega)$ , de remplacer  $\omega$  par  $\omega_0$ . La fonction  $\chi''_{aa^\dagger}(\omega)$  est alors correctement représentée, pour l'ensemble des valeurs de  $\omega$ , par une lorentzienne centrée en  $\omega_m \simeq \omega_0 + g^2\Delta(\omega_0)$  et de largeur à mi-hauteur  $2g^2\Gamma(\omega_0)$  :

$$\chi''_{aa^\dagger}(\omega) = \frac{1}{\hbar} \frac{\gamma_m}{(\omega - \omega_m)^2 + \gamma_m^2}, \quad \gamma_m = g^2\Gamma(\omega_0). \quad (4.21)$$

L'expression correspondante de  $\chi'_{aa^\dagger}(\omega)$  est :

$$\chi'_{aa^\dagger}(\omega) = -\frac{1}{\hbar} \frac{\omega - \omega_m}{(\omega - \omega_m)^2 + \gamma_m^2}. \quad (4.22)$$

• *Résonance*

Lorsque  $\omega_0 > \omega_D$ , et quelle que soit la force du couplage, l'une des solutions de l'équation (4.17) est supérieure à  $\omega_0$ , donc à  $\omega_D$ . Pour cette solution,

désignée par  $\omega_{m1}$ , on a  $Z(\omega_{m1}) = 0$  et  $\Gamma(\omega_{m1}) = 0$ . La réponse correspondante n'est pas amortie. Au voisinage de  $\omega_{m1}$ , on a :

$$\chi''_{aa^\dagger}(\omega) \simeq \frac{1}{\hbar} \frac{1}{1 - g^2 \Delta'(\omega_{m1})} \pi \delta(\omega - \omega_{m1}). \quad (4.23)$$

Cette réponse est appelée une résonance du modèle.

Les autres solutions éventuelles, qui apparaissent en couplage intermédiaire, sont telles que  $\omega_m < \omega_D$ . On a alors  $Z(\omega_m) \neq 0$  et  $\Gamma(\omega_m) \neq 0$ . La réponse correspondante est effectivement amortie.

#### 4.5. Susceptibilité généralisée $\chi_{xx}(\omega)$ en couplage faible

Nous nous proposons de discuter la solution de couplage faible dans le cas  $\omega_0 < \omega_D$ . Cette solution, qui ne correspond pas alors à une résonance, est effectivement amortie.

De façon générale, on vérifie sur les formules (3.10) et (3.11) les propriétés :

$$\begin{cases} \chi'_{aa^\dagger}(\omega) = \chi'_{a^\dagger a}(-\omega) \\ \chi''_{aa^\dagger}(\omega) = -\chi''_{a^\dagger a}(-\omega). \end{cases} \quad (4.24)$$

Pour obtenir, à partir des expressions de couplage faible de  $\chi_{aa^\dagger}(\omega)$  et  $\chi_{a^\dagger a}(\omega)$  (équations (4.21) et (4.22)), la susceptibilité généralisée  $\chi_{xx}(\omega)$  de l'oscillateur faiblement couplé aux phonons, il est cohérent de modifier la formule (3.12) en tenant compte du fait que la fréquence angulaire propre de l'oscillateur, déplacée par le couplage, vaut  $\omega_m \simeq \omega_0 + g^2 \Delta(\omega_0)$  au lieu de  $\omega_0$ , et d'écrire  $\chi_{xx}(\omega)$  sous la forme approchée suivante :

$$\chi_{xx}(\omega) \simeq \frac{\hbar}{2m\omega_m} [\chi_{aa^\dagger}(\omega) + \chi_{a^\dagger a}(\omega)]. \quad (4.25)$$

On a, en faisant appel à la seconde des propriétés (4.24) :

$$\chi''_{xx}(\omega) \simeq \frac{\hbar}{2m\omega_m} [\chi''_{aa^\dagger}(\omega) - \chi''_{aa^\dagger}(-\omega)]. \quad (4.26)$$

En utilisant alors l'expression de couplage faible (4.21) de  $\chi''_{aa^\dagger}(\omega)$ , on obtient :

$$\chi''_{xx}(\omega) \simeq \frac{1}{2m\omega_m} \left[ \frac{\gamma_m}{(\omega - \omega_m)^2 + \gamma_m^2} - \frac{\gamma_m}{(\omega + \omega_m)^2 + \gamma_m^2} \right]. \quad (4.27)$$

De manière analogue, on écrit  $\chi'_{xx}(\omega)$  sous la forme :

$$\chi'_{xx}(\omega) \simeq \frac{\hbar}{2m\omega_m} [\chi'_{aa^\dagger}(\omega) + \chi'_{aa^\dagger}(-\omega)]. \quad (4.28)$$

En utilisant alors l'expression de couplage faible (4.22) de  $\chi'_{aa^\dagger}(\omega)$ , on obtient :

$$\chi'_{xx}(\omega) \simeq \frac{1}{2m\omega_m} \left[ -\frac{\omega - \omega_m}{(\omega - \omega_m)^2 + \gamma_m^2} + \frac{\omega + \omega_m}{(\omega + \omega_m)^2 + \gamma_m^2} \right]. \quad (4.29)$$

Dans la limite ( $\gamma_m \rightarrow 0, \omega_m \rightarrow \omega_0$ ) où le couplage avec les phonons s'annule, les formules (4.27) et (4.29) s'identifient aux formules correspondantes pour l'oscillateur non amorti (équations (2.11)).

On déduit des formules (4.27) et (4.29) la susceptibilité généralisée  $\chi_{xx}(\omega)$  de l'oscillateur de fréquence angulaire propre  $\omega_0 < \omega_D$ , faiblement couplé à un bain de phonons de largeur de bande  $\omega_D$  :

$$\chi_{xx}(\omega) \simeq \frac{1}{2m\omega_m} \left( -\frac{1}{\omega - \omega_m + i\gamma_m} + \frac{1}{\omega + \omega_m + i\gamma_m} \right). \quad (4.30)$$

Le coefficient d'amortissement  $\gamma_m = g^2\Gamma(\omega_0)$  est déterminé par la densité de modes à la fréquence angulaire  $\omega_0$ . Le déplacement  $\omega_m - \omega_0 = g^2\Delta(\omega_0)$  de la fréquence angulaire propre est déterminé par l'ensemble de la densité de modes, comme le montre l'expression intégrale (4.4) de  $\Delta(\omega)$ .

## 5. Dynamique de l'oscillateur faiblement couplé

D'après la formule (4.30), la susceptibilité généralisée  $\chi_{xx}(\omega)$  de l'oscillateur faiblement couplé aux phonons est formellement semblable à celle d'un oscillateur classique amorti de fréquence angulaire propre  $\omega_m$  et de coefficient de frottement  $2\gamma_m$ . On en déduit la fonction de réponse du déplacement :

$$\tilde{\chi}_{xx}(t) \simeq \Theta(t) \frac{\sin \omega_m t}{m\omega_m} e^{-\gamma_m t}. \quad (5.1)$$

Pour obtenir la fonction d'autocorrélation associée, on utilise le théorème de fluctuation-dissipation, qui permet de déduire  $S_{xx}(\omega)$  de  $\chi''_{xx}(\omega)$ . On a ainsi :

$$S_{xx}(\omega) = \frac{\hbar}{2m\omega_m} \coth \frac{\beta\hbar\omega}{2} \left[ \frac{\gamma_m}{(\omega - \omega_m)^2 + \gamma_m^2} - \frac{\gamma_m}{(\omega + \omega_m)^2 + \gamma_m^2} \right]. \quad (5.2)$$

On peut calculer  $\tilde{S}_{xx}(t)$  par transformation de Fourier inverse. À température quelconque, la fonction  $\tilde{S}_{xx}(t)$  n'a pas une expression analytique simple<sup>7</sup>.

<sup>7</sup> Les pôles de la fonction  $\coth \beta\hbar\omega/2$  interviennent en effet dans le calcul de l'intégrale de Fourier donnant  $\tilde{S}_{xx}(t)$ .

Cependant, dans la limite classique  $\beta\hbar\omega \ll 1$  où  $\tilde{S}_{xx}(t)$  est donnée par la formule :

$$\tilde{S}_{xx}(t) = \frac{2kT\gamma_m}{\pi m} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{[(\omega - \omega_m)^2 + \gamma_m^2][(\omega + \omega_m)^2 + \gamma_m^2]} e^{-i\omega t} d\omega, \quad (5.3)$$

on obtient, au second ordre en couplage :

$$\tilde{S}_{xx}(t) \simeq \frac{kT}{m\omega_m^2} \left( \cos \omega_m t + \frac{\gamma_m}{\omega_m} \sin \omega_m |t| \right) e^{-\gamma_m |t|}. \quad (5.4)$$

Les formules (5.1) et (5.4) montrent qu'en présence d'un couplage faible avec le bain de phonons, le mouvement de l'oscillateur en régime classique consiste en une oscillation amortie, de fréquence angulaire  $\omega_m$  décalée par rapport à la fréquence angulaire de l'oscillateur non couplé d'une valeur proportionnelle au carré de la constante de couplage. Le temps de corrélation  $\tau_c = \gamma_m^{-1}$  varie quant à lui comme l'inverse du carré de la constante de couplage. Il diverge lorsque celle-ci tend vers zéro, l'oscillation persistant alors indéfiniment sans amortissement.

## Bibliographie

P.M. CHAIKIN and T.C. LUBENSKY, *Principles of condensed matter physics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.

C. COHEN-TANNOUJJI, J. DUPONT-ROC et G. GRYNBERG, *Processus d'interaction entre photons et atomes*, Interéditions/Éditions du CNRS, Paris, 1988.

H. HAKEN, *Synergetics*, Springer-Verlag, Berlin, third edition, 1983.

W.H. LOUISELL, *Quantum statistical properties of radiation*, Wiley, New York, 1973.

S.W. LOVESEY, *Condensed matter physics : dynamic correlations*, The Benjamin/Cummings Publishing Company, Reading, second edition, 1986.

P.C. MARTIN, *Measurements and correlation functions*, Cours des Houches 1967 (C. DE WITT and R. BALIAN Editors), Gordon and Breach, New York, 1968.

H.L. PÉCSELI, *Fluctuations in physical systems*, Cambridge University Press, Cambridge, 2000.

U. WEISS, *Quantum dissipative systems*, World Scientific, Singapore, second edition, 1999.

## Références

G.W. FORD, M. KAC and P. MAZUR, Statistical mechanics of assemblies of coupled oscillators, *J. Math. Phys.* **6**, 504 (1965).

A.O. CALDEIRA and A.J. LEGGETT, Quantum tunnelling in a dissipative system, *Ann. Phys.* **149**, 374 (1983).

A.J. LEGGETT, S. CHAKRAVARTY, A.T. DORSEY, M.P.A. FISHER, A. GARG and W. ZWERGER, Dynamics of the dissipative two-state system, *Rev. Mod. Phys.* **59**, 1 (1987).



# Chapitre 15

## Théorie quantique du transport électronique

*Les théories semi-classiques de la conduction électrique reposent sur le fait que dans un solide, métal ou semi-conducteur, les électrons d'une bande donnée obéissent entre deux collisions aux équations semi-classiques du mouvement, ceci étant contrebalancé par la diffusion due aux phonons et aux défauts de réseau. Dans cette approche, les sections efficaces de collision ainsi que les structures de bande sont calculées en mécanique quantique, mais les équations de bilan ne prennent en compte que des probabilités moyennes d'occupation. Les diffuseurs situés en des endroits différents sont supposés agir de façon incohérente.*

*La première approche purement quantique de la théorie du transport électronique est celle de la théorie de Kubo de la réponse linéaire. Elle conduit à écrire une expression microscopique du tenseur de conductivité faisant intervenir les fonctions de corrélation des composantes appropriées du courant électrique (formule de Kubo-Nakano). Dans le cas homogène, on peut en déduire une expression de la partie réelle de la conductivité d'un gaz d'électrons sans interactions en termes de fonctions de corrélation de courants à une particule (formule de Kubo-Greenwood). À l'ordre le plus bas en  $(k_F \ell)^{-1}$  ( $k_F$  étant le vecteur d'onde de Fermi et  $\ell$  le libre parcours moyen élastique relatif aux collisions électron-impureté), on retrouve ainsi pour la conductivité le résultat du calcul semi-classique fondé sur l'équation de Boltzmann. Les corrections par rapport à ce résultat sont dues à des effets d'interférences quantiques mettant en jeu des échelles de longueur très supérieures à  $\ell$ .*

## 1. Formule de Kubo-Nakano

De manière générale, la théorie de la réponse linéaire conduit à exprimer chacun des coefficients des lois linéaires phénoménologiques du transport en termes d'une fonction de corrélation à l'équilibre des courants appropriés. Les formules ainsi obtenues portent le nom générique de *formules de Green-Kubo*.

Nous allons établir ici la formule de Green-Kubo pour le tenseur de conductivité électrique. Cette formule, qui permet d'exprimer les composantes du tenseur de conductivité en termes d'une fonction de corrélation des composantes correspondantes du courant électrique, est aussi appelée plus spécifiquement *formule de Kubo-Nakano*. Le système des porteurs de charge étant décrit au niveau microscopique par la mécanique quantique, la formule de Kubo-Nakano est à la base de la théorie quantique du transport électronique.

Nous établirons cette formule en supposant tout d'abord que le champ électrique appliqué est spatialement uniforme. Nous étudierons ensuite la généralisation au cas 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 parallèle à la direction  $\beta$ , le hamiltonien de perturbation peut s'écrire :

$$H_1(t) = -e \sum_i \mathbf{r}_{i,\beta} E_\beta(t). \quad (1.1)$$

Dans la formule (1.1), les  $\{\mathbf{r}_i\}$  sont les opérateurs position des différents électrons de l'échantillon considéré.

L'opérateur densité de courant électrique au point  $\mathbf{r}$  est défini par :

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = \frac{e}{2} \sum_i [\mathbf{v}_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \mathbf{v}_i], \quad (1.2)$$

où  $\mathbf{v}_i = \dot{\mathbf{r}}_i$  est la vitesse de l'électron  $i$ . Lorsque le champ est uniforme, il en est de même de la densité de courant, que l'on peut par conséquent définir aussi par la formule :

$$\mathbf{J} = \frac{1}{V} \int \mathbf{J}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (1.3)$$

dans laquelle  $V$  désigne le volume de l'échantillon. On en déduit, compte tenu de la formule (1.2) :

$$\mathbf{J} = \frac{e}{V} \sum_i \mathbf{v}_i. \quad (1.4)$$

Dans le régime de réponse linéaire, la valeur moyenne  $\langle J_\alpha(t) \rangle$  de la composante parallèle à la direction  $\alpha$  de la densité de courant s'écrit sous la forme :

$$\langle J_\alpha(t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\chi}_{BA}(t-t') E_\beta(t') dt', \quad (1.5)$$

avec  $A = e \sum_i r_{i,\beta}$  et  $B = J_\alpha$ . D'après la théorie générale de la réponse linéaire, la fonction de réponse  $\tilde{\chi}_{BA}(t)$  est donnée par la formule :

$$\tilde{\chi}_{BA}(t) = \frac{i}{\hbar} \Theta(t) \langle [J_\alpha(t), e \sum_i r_{i,\beta}] \rangle. \quad (1.6)$$

Le système non perturbé est supposé en équilibre canonique à la température  $T$ . On peut donc écrire  $\tilde{\chi}_{BA}(t)$  à l'aide de la fonction de corrélation canonique de Kubo  $\tilde{K}_{BA}(t) = V \tilde{K}_{J_\alpha J_\beta}(t)$  :

$$\tilde{\chi}_{BA}(t) = \Theta(t) V \int_0^\beta \langle J_\beta(-i\hbar\lambda) J_\alpha(t) \rangle d\lambda, \quad \beta = (kT)^{-1}. \quad (1.7)$$

Le tenseur de conductivité électrique a pour 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 cas particulier d'un champ électrique uniforme<sup>1</sup>.

### 1.2. Généralisation au cas non uniforme

L'étude précédente peut être étendue au cas où la perturbation dépend, non seulement du temps, mais aussi du point  $\mathbf{r}$  de l'espace. Le tenseur de conductivité est alors une fonction, non seulement de la fréquence angulaire, mais aussi du vecteur d'onde :  $\underline{\sigma} = \underline{\sigma}(\mathbf{q}, \omega)$ .

Pour un potentiel extérieur imposé non homogène  $\phi(\mathbf{r}, t)$ , 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  $\rho(\mathbf{r}) = e \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$  est la densité de charges au point  $\mathbf{r}$ .

<sup>1</sup> 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 en champ électrique uniforme sous la forme équivalente :

$$\sigma_{\alpha\beta}(\omega) = V \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_0^\infty e^{i(\omega - \epsilon)t} dt \int_0^\beta \langle J_\alpha J_\beta(-t + i\hbar\lambda) \rangle d\lambda,$$

où  $J_\alpha$  désigne  $J_\alpha(t = 0)$ .

Pour faire apparaître explicitement le champ  $E_\beta(\mathbf{r}, t) = -\nabla_\beta\phi(\mathbf{r}, t)$  dans l'expression de la perturbation, on introduit l'opérateur dérivé  $\dot{H}_1$  défini par  $i\hbar\dot{H}_1 = [H_1, H_0]$  (la dérivation correspond à l'évolution non perturbée) :

$$\dot{H}_1 = \int \phi(\mathbf{r}, t)\dot{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (1.10)$$

En prenant en compte l'équation de continuité  $\dot{\rho}(\mathbf{r}) = -\nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r})$ , on obtient :

$$\dot{H}_1 = - \int \phi(\mathbf{r}, t) \nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (1.11)$$

soit encore :

$$\dot{H}_1 = - \int \nabla \cdot [\phi(\mathbf{r}, t)\mathbf{J}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} + \int \mathbf{J}(\mathbf{r}) \cdot \nabla\phi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}. \quad (1.12)$$

Le premier terme du second membre de l'équation (1.12) peut être transformé en intégrale de surface du flux  $\phi(\mathbf{r}, t)\mathbf{J}(\mathbf{r})$ , puis annulé grâce à un choix convenable des conditions aux limites. La formule (1.12) se réduit alors à :

$$\dot{H}_1 = - \int E_\beta(\mathbf{r}, t)J_\beta(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (1.13)$$

La formule (1.13) est de la forme générale :

$$\dot{H}_1 = - \int a(\mathbf{r}, t)\dot{A}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (1.14)$$

avec  $a(\mathbf{r}, t) = E_\beta(\mathbf{r}, t)$  et  $\dot{A}(\mathbf{r}) = J_\beta(\mathbf{r})$ .

Dans le régime de réponse linéaire, la valeur moyenne  $\langle J_\alpha(\mathbf{r}, t) \rangle$  s'écrit donc sous la forme :

$$\langle J_\alpha(\mathbf{r}, t) \rangle = \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\chi}_{BA}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') E_\beta(\mathbf{r}', t') dt', \quad (1.15)$$

avec  $B(\mathbf{r}) = J_\alpha(\mathbf{r})$ . Pour un système non perturbé en équilibre canonique à la température  $T$ , la fonction de réponse  $\tilde{\chi}_{BA}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t')$  est donnée par la formule :

$$\tilde{\chi}_{BA}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') = \Theta(t - t') \int_0^\beta \langle J_\beta(\mathbf{r}', -i\hbar\lambda) J_\alpha(\mathbf{r}, t - t') \rangle d\lambda. \quad (1.16)$$

Pour déterminer le tenseur de conductivité, on introduit 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  $\langle J_\alpha(\mathbf{r}, t) \rangle$ , définies respectivement par les formules :

$$E_\beta(\mathbf{q}, \omega) = \int d\mathbf{r} \int E_\beta(\mathbf{r}, t) e^{i(\omega t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r})} dt \quad (1.17)$$

et :

$$\langle J_\alpha(\mathbf{q}, \omega) \rangle = \int d\mathbf{r} \int \langle J_\alpha(\mathbf{r}, t) \rangle e^{i(\omega t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r})} dt. \quad (1.18)$$

On obtient, par transformation de Fourier de l'équation (1.15), une relation de la forme :

$$\langle J_\alpha(\mathbf{q}, \omega) \rangle = \sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega) E_\beta(\mathbf{q}, \omega), \quad (1.19)$$

avec, compte tenu de la formule (1.16) :

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega) &= \int d(\mathbf{r} - \mathbf{r}') e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \\ &\times \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_0^\infty d(t - t') e^{i(\omega - \epsilon)(t - t')} \int_0^\beta \langle J_\beta(\mathbf{r}', -i\hbar\lambda) J_\alpha(\mathbf{r}, t - t') \rangle d\lambda. \end{aligned} \quad (1.20)$$

En introduisant l'intégration supplémentaire  $\frac{1}{V} \int d\mathbf{r} = 1$ , et en effectuant le changement de variables  $(\mathbf{r}, \mathbf{r} - \mathbf{r}') \rightarrow (\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  dans l'intégrale double sur les variables d'espace ainsi obtenue, on réécrit la formule (1.20) pour les composantes du tenseur de conductivité sous une forme faisant intervenir une fonction de corrélation des transformées de Fourier spatiales des densités de courant<sup>2</sup> :

$$\sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{V} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_0^\infty dt e^{i(\omega - \epsilon)t} \int_0^\beta \langle J_\beta(-\mathbf{q}, -i\hbar\lambda) J_\alpha(\mathbf{q}, t) \rangle d\lambda,$$

(1.21)

La formule (1.21) est la formule générale de Kubo-Nakano.

## 2. Formule de Kubo-Greenwood

Dans certains cas, on peut écrire pour la conductivité une formule plus explicite. En particulier, il est possible d'exprimer la partie réelle de la conductivité à vecteur d'onde nul d'un gaz d'électrons sans interactions à l'aide de fonctions de corrélation à l'équilibre de courants à une particule. Cette expression de  $\Re \sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{q} = 0, \omega)$  constitue la *formule de Kubo-Greenwood*, que nous allons déduire ici de la formule de Kubo-Nakano<sup>3</sup>.

<sup>2</sup> On peut aussi écrire les composantes du tenseur de conductivité sous la forme équivalente :

$$\sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{V} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_0^\infty dt e^{i(\omega - \epsilon)t} \int_0^\beta \langle J_\alpha(\mathbf{q}) J_\beta(-\mathbf{q}, -t + i\hbar\lambda) \rangle d\lambda,$$

où  $J_\alpha(\mathbf{q})$  désigne  $J_\alpha(\mathbf{q}, t = 0)$ .

<sup>3</sup> Une autre démonstration de la formule de Kubo-Greenwood, reposant sur la relation entre la partie réelle de la conductivité à vecteur d'onde nul et les propriétés d'absorption optique, est présentée dans le complément 15.A.

Si les électrons sont libres, les états propres à une particule sont des ondes planes  $|\mathbf{k}_i\rangle$  ( $\langle \mathbf{r} | \mathbf{k}_i \rangle = V^{-1/2} e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}}$ ). Plus généralement, notamment en présence d'impuretés, les états propres de vecteur d'onde  $\mathbf{k}_i$ , notés alors  $|\phi_{\mathbf{k}_i}\rangle$ , peuvent être d'autres fonctions  $\phi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r})$ . L'ensemble des électrons est décrit dans une représentation en nombres d'occupation, dans laquelle  $n_i$  désigne le nombre d'occupation<sup>4</sup> de l'état de vecteur d'onde  $\mathbf{k}_i$ . Pour un gaz d'électrons sans interactions, de hamiltonien  $H_0 = \sum_{\mathbf{k}_i} \epsilon_{\mathbf{k}_i} a_{\mathbf{k}_i}^\dagger a_{\mathbf{k}_i}$ , les opérateurs annihilation et création dans l'état de vecteur d'onde  $\mathbf{k}_i$  à l'instant  $t$  sont donnés par :

$$a_{\mathbf{k}_i}(t) = a_{\mathbf{k}_i} e^{-i\epsilon_{\mathbf{k}_i} t/\hbar}, \quad a_{\mathbf{k}_i}^\dagger(t) = a_{\mathbf{k}_i}^\dagger e^{i\epsilon_{\mathbf{k}_i} t/\hbar}. \quad (2.1)$$

Dans le cas où les états propres à une particule sont des ondes planes, les opérateurs champ (annihilation et création de particules au point  $\mathbf{r}$ ) sont définis par les formules :

$$\begin{cases} \psi(\mathbf{r}, t) = V^{-1/2} \sum_i a_{\mathbf{k}_i}(t) e^{-i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} \\ \psi^\dagger(\mathbf{r}, t) = V^{-1/2} \sum_i a_{\mathbf{k}_i}^\dagger(t) e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}}. \end{cases} \quad (2.2)$$

Plus généralement, si les états propres à une particule sont des fonctions  $\phi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r})$ , on définit les opérateurs champ de la façon suivante :

$$\begin{cases} \psi(\mathbf{r}, t) = \sum_i a_{\mathbf{k}_i}(t) \phi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}) \\ \psi^\dagger(\mathbf{r}, t) = \sum_i a_{\mathbf{k}_i}^\dagger(t) \phi_{\mathbf{k}_i}^*(\mathbf{r}). \end{cases} \quad (2.3)$$

### 2.1. Expression des courants $J_\alpha(\mathbf{q} = \mathbf{0}, t)$ et $J_\beta(\mathbf{q} = \mathbf{0}, -i\hbar\lambda)$ à l'aide des états propres à une particule

Pour exprimer la densité de courant à l'aide des opérateurs champ, on part de l'équation de continuité  $\dot{\rho}(\mathbf{r}) = -\nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r})$ . La densité de charges s'exprimant, en termes des opérateurs champ, comme  $\rho(\mathbf{r}, t) = e\psi^\dagger(\mathbf{r}, t)\psi(\mathbf{r}, t)$ , on vérifie que  $J_\alpha(\mathbf{r}, t)$  s'écrit sous la forme :

$$J_\alpha(\mathbf{r}, t) = \frac{e\hbar}{2mi} \left[ \psi^\dagger(\mathbf{r}, t) \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial x_\alpha} - \frac{\partial \psi^\dagger(\mathbf{r}, t)}{\partial x_\alpha} \psi(\mathbf{r}, t) \right]. \quad (2.4)$$

La transformée de Fourier spatiale de  $J_\alpha(\mathbf{r}, t)$  est<sup>5</sup> :

$$J_\alpha(\mathbf{q}, t) = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \frac{e\hbar}{2mi} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \left[ \phi_{\mathbf{k}_1}^*(\mathbf{r}) \frac{\partial \phi_{\mathbf{k}_2}(\mathbf{r})}{\partial x_\alpha} a_{\mathbf{k}_1}^\dagger a_{\mathbf{k}_2} - \frac{\partial \phi_{\mathbf{k}_1}^*(\mathbf{r})}{\partial x_\alpha} \phi_{\mathbf{k}_2}(\mathbf{r}) a_{\mathbf{k}_1}^\dagger a_{\mathbf{k}_2} \right]. \quad (2.5)$$

<sup>4</sup> Comme il s'agit de fermions,  $n_i$  peut valoir, soit 0, soit 1.

<sup>5</sup> Dans les formules (2.5) et (2.6), les opérateurs  $a_{\mathbf{k}_1}^\dagger$  et  $a_{\mathbf{k}_2}$  sont pris à l'instant  $t$ , bien que, pour alléger l'écriture, ceci ne soit pas noté de façon explicite.

À vecteur d'onde nul, il vient :

$$J_\alpha(\mathbf{q} = 0, t) = \int d\mathbf{r} \frac{e\hbar}{2mi} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \left[ \phi_{\mathbf{k}_1}^*(\mathbf{r}) \frac{\partial \phi_{\mathbf{k}_2}(\mathbf{r})}{\partial x_\alpha} a_{\mathbf{k}_1}^\dagger a_{\mathbf{k}_2} - \frac{\partial \phi_{\mathbf{k}_1}^*(\mathbf{r})}{\partial x_\alpha} \phi_{\mathbf{k}_2}(\mathbf{r}) a_{\mathbf{k}_1}^\dagger a_{\mathbf{k}_2} \right]. \quad (2.6)$$

On peut intégrer par parties le second terme du second membre de la formule (2.6) : le terme tout intégré ne fournit aucune contribution, tandis que l'autre contribution de l'intégration par parties de ce second terme vient doubler le premier. On obtient ainsi<sup>6</sup> pour  $J_\alpha(\mathbf{q} = 0, t)$  l'expression :

$$J_\alpha(\mathbf{q} = 0, t) = \frac{e}{m} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \langle \mathbf{k}_1 | p_\alpha | \mathbf{k}_2 \rangle a_{\mathbf{k}_1}^\dagger(t) a_{\mathbf{k}_2}(t), \quad (2.7)$$

dans laquelle  $p_\alpha = (\hbar/i)\partial/\partial x_\alpha$  désigne la composante parallèle à la direction  $\alpha$  de l'impulsion à une particule. On en déduit, en utilisant les expressions (2.1) des opérateurs annihilation et création à l'instant  $t$  :

$$\begin{cases} J_\alpha(\mathbf{q} = 0, t) = \frac{e}{m} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \langle \mathbf{k}_1 | p_\alpha | \mathbf{k}_2 \rangle e^{i(\epsilon_{\mathbf{k}_1} - \epsilon_{\mathbf{k}_2})t/\hbar} a_{\mathbf{k}_1}^\dagger a_{\mathbf{k}_2} \\ J_\beta(\mathbf{q} = 0, -i\hbar\lambda) = \frac{e}{m} \sum_{\mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4} \langle \mathbf{k}_3 | p_\beta | \mathbf{k}_4 \rangle e^{(\epsilon_{\mathbf{k}_3} - \epsilon_{\mathbf{k}_4})\lambda} a_{\mathbf{k}_3}^\dagger a_{\mathbf{k}_4}. \end{cases} \quad (2.8)$$

Les opérateurs à vecteur d'onde nul  $J_\alpha(\mathbf{q} = 0, t)$  et  $J_\beta(\mathbf{q} = 0, -i\hbar\lambda)$  sont hermitiques. Cette propriété jouera un rôle crucial dans la suite.

### 2.2. Partie réelle de la conductivité à vecteur d'onde nul

Reportant les expressions (2.8) de  $J_\alpha(\mathbf{q} = 0, t)$  et  $J_\beta(\mathbf{q} = 0, -i\hbar\lambda)$  dans la formule de Kubo-Nakano (1.21) écrite pour  $\mathbf{q} = 0$ , on obtient :

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{q} = 0, \omega) &= \frac{1}{V} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_0^\infty dt e^{(i\omega - \epsilon)t} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4} \frac{e^2}{m^2} \langle \mathbf{k}_1 | p_\alpha | \mathbf{k}_2 \rangle \langle \mathbf{k}_3 | p_\beta | \mathbf{k}_4 \rangle \\ &\quad \times e^{i(\epsilon_{\mathbf{k}_1} - \epsilon_{\mathbf{k}_2})t/\hbar} \langle a_{\mathbf{k}_3}^\dagger a_{\mathbf{k}_4} a_{\mathbf{k}_1}^\dagger a_{\mathbf{k}_2} \rangle \int_0^\beta e^{(\epsilon_{\mathbf{k}_3} - \epsilon_{\mathbf{k}_4})\lambda} d\lambda. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Pour expliciter  $\sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{q} = 0, \omega)$ , 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 sont, d'une part,  $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3 = \mathbf{k}_4$ , et,

<sup>6</sup> Les états propres  $|\phi_{\mathbf{k}_i}\rangle$  sont notés dorénavant  $|\mathbf{k}_i\rangle$  pour simplifier, même si ce ne sont pas des ondes planes.

d'autre part,  $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_4$ ,  $\mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3$ . La contribution correspondant à  $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2$ ,  $\mathbf{k}_3 = \mathbf{k}_4$  contient la somme :

$$\sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_3} \langle \mathbf{k}_1 | p_\alpha | \mathbf{k}_1 \rangle \langle \mathbf{k}_3 | p_\beta | \mathbf{k}_3 \rangle n_{\mathbf{k}_1} n_{\mathbf{k}_3}, \quad (2.10)$$

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 thermodynamique. Comme il n'y a pas de courant à l'équilibre, on a :

$$\sum_{\mathbf{k}} \langle \mathbf{k} | p | \mathbf{k} \rangle n_{\mathbf{k}} = 0. \quad (2.11)$$

La contribution  $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2$ ,  $\mathbf{k}_3 = \mathbf{k}_4$  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. Par suite, on tient compte uniquement de la contribution  $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_4$ ,  $\mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3$ . La composante  $\sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{q} = 0, \omega)$  du tenseur de conductivité s'écrit :

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{q} = 0, \omega) &= \frac{1}{V} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_0^\infty dt e^{(i\omega - \epsilon)t} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \frac{e^2}{m^2} \langle \mathbf{k}_1 | p_\alpha | \mathbf{k}_2 \rangle \langle \mathbf{k}_2 | p_\beta | \mathbf{k}_1 \rangle \\ &\quad \times (1 - n_{\mathbf{k}_1}) n_{\mathbf{k}_2} e^{i(\epsilon_{\mathbf{k}_1} - \epsilon_{\mathbf{k}_2})t/\hbar} \int_0^\beta e^{(\epsilon_{\mathbf{k}_2} - \epsilon_{\mathbf{k}_1})\lambda} d\lambda. \end{aligned} \quad (2.12)$$

L'intégration sur  $t$  donne :

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_0^\infty dt e^{(i\omega - \epsilon)t} e^{i(\epsilon_{\mathbf{k}_1} - \epsilon_{\mathbf{k}_2})t/\hbar} = \text{vp} \frac{i}{\omega - \frac{\epsilon_{\mathbf{k}_2} - \epsilon_{\mathbf{k}_1}}{\hbar}} + \pi \delta\left(\omega - \frac{\epsilon_{\mathbf{k}_2} - \epsilon_{\mathbf{k}_1}}{\hbar}\right). \quad (2.13)$$

Par ailleurs, on a :

$$\int_0^\beta e^{(\epsilon_{\mathbf{k}_2} - \epsilon_{\mathbf{k}_1})\lambda} d\lambda = \frac{e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{k}_1} - \epsilon_{\mathbf{k}_2})} - 1}{\epsilon_{\mathbf{k}_2} - \epsilon_{\mathbf{k}_1}}, \quad (2.14)$$

et l'on vérifie la formule :

$$(1 - n_{\mathbf{k}_1}) n_{\mathbf{k}_2} [e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{k}_1} - \epsilon_{\mathbf{k}_2})} - 1] = n_{\mathbf{k}_1} - n_{\mathbf{k}_2}. \quad (2.15)$$

En tenant compte des équations (2.13), (2.14) et (2.15), on obtient finalement la formule de Kubo-Greenwood pour la partie réelle du tenseur de conductivité à vecteur d'onde nul<sup>7</sup> :

$$\Re \sigma_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{\pi e^2}{m^2 \omega V} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \langle \mathbf{k}_1 | p_\alpha | \mathbf{k}_2 \rangle \langle \mathbf{k}_2 | p_\beta | \mathbf{k}_1 \rangle (n_{\mathbf{k}_1} - n_{\mathbf{k}_2}) \delta[\hbar\omega - (\epsilon_{\mathbf{k}_2} - \epsilon_{\mathbf{k}_1})]. \quad (2.16)$$

<sup>7</sup> Pour simplifier l'écriture, le tenseur de conductivité à vecteur d'onde nul est désormais désigné simplement par  $\underline{\sigma}(\omega)$ .

La formule (2.16) permet de relier la partie réelle de la conductivité à vecteur d'onde nul d'un gaz d'électrons sans interactions à des transitions entre les états stationnaires à une particule.

### 2.3. Relation avec les propriétés d'absorption optique

La partie réelle de la conductivité à vecteur d'onde nul correspond à la partie dissipative de cette susceptibilité.

Pour le montrer, on peut revenir à la formule de Kubo-Nakano (1.21). Cette expression du tenseur de conductivité a été obtenue à partir des formules générales de la théorie de la réponse linéaire avec  $\dot{A}(\mathbf{r}) = J_\beta(\mathbf{r})$  et  $B(\mathbf{r}) = J_\alpha(\mathbf{r})$ , opérateurs dont les transformées 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 implique la relation :

$$\sigma_{\alpha\beta}(\omega) = -\sigma_{\beta\alpha}(\omega). \quad (2.17)$$

On en déduit, en ce qui concerne la fonction spectrale  $\xi_{\alpha\beta}(\omega)$ , c'est-à-dire la partie dissipative de la susceptibilité :

$$2i\xi_{\alpha\beta}(\omega) = \sigma_{\alpha\beta}(\omega) - \sigma_{\beta\alpha}^*(\omega) = \sigma_{\alpha\beta}(\omega) + \sigma_{\alpha\beta}^*(\omega) = 2\Re \sigma_{\alpha\beta}(\omega). \quad (2.18)$$

Dans un métal, la partie réelle du tenseur de conductivité et la partie imaginaire du tenseur de permittivité diélectrique sont reliées par la formule<sup>8</sup> :

$$\Im m \underline{\epsilon}(\omega) = \frac{4\pi}{\omega} \Re e \underline{\sigma}(\omega). \quad (2.19)$$

Dans le cadre d'un modèle d'électrons indépendants, la formule de Kubo-Greenwood pour  $\Re e \underline{\sigma}(\omega)$  donne donc également accès aux propriétés d'absorption optique caractérisées par  $\Im m \underline{\epsilon}(\omega)$ .

## 3. Conductivité d'un gaz d'électrons en présence d'impuretés

Revenons sur le calcul de la conductivité d'un gaz d'électrons dégénéré en présence d'impuretés, obtenue antérieurement dans le cadre d'un calcul semi-classique effectué à partir de l'équation de Boltzmann linéarisée.

### 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,

$$(H_0 + V_i)|\phi_{\mathbf{k}_i}\rangle = E_{\mathbf{k}_i}|\phi_{\mathbf{k}_i}\rangle, \quad (3.1)$$

<sup>8</sup> Voir le complément 15.A.

tandis qu'en l'absence des impuretés elle s'écrit simplement :

$$H_0|\mathbf{k}_i\rangle = \epsilon_{\mathbf{k}_i}|\mathbf{k}_i\rangle. \quad (3.2)$$

Au premier ordre en perturbations, on a :

$$|\phi_{\mathbf{k}_i}\rangle = |\mathbf{k}_i\rangle + \sum_{\mathbf{k}_j \neq \mathbf{k}_i} \frac{\langle \mathbf{k}_j | V_i | \mathbf{k}_i \rangle}{\epsilon_{\mathbf{k}_i} - \epsilon_{\mathbf{k}_j}} |\mathbf{k}_j\rangle. \quad (3.3)$$

Par conséquent, pour  $\mathbf{k}_1 \neq \mathbf{k}_2$ , l'élément de matrice de  $p_x$  entre les états  $|\phi_{\mathbf{k}_1}\rangle$  et  $|\phi_{\mathbf{k}_2}\rangle$  s'écrit :

$$\langle \phi_{\mathbf{k}_1} | p_x | \phi_{\mathbf{k}_2} \rangle = \hbar(k_{1x} - k_{2x}) \frac{\langle \mathbf{k}_1 | V_i | \mathbf{k}_2 \rangle}{\epsilon_{\mathbf{k}_2} - \epsilon_{\mathbf{k}_1}}. \quad (3.4)$$

Ce sont ces éléments de matrice entre états perturbés qui doivent être pris en compte dans la formule de Kubo-Greenwood (2.16). Le système, désordonné, peut être considéré comme isotrope, et l'on a  $\sigma_{\alpha\beta} = \sigma\delta_{\alpha\beta}$ . On obtient :

$$\Re \sigma(\omega) = \frac{\pi e^2}{m^2 \omega V} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \hbar^2 \frac{1}{3} |\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2|^2 \times \frac{|\langle \mathbf{k}_1 | V_i | \mathbf{k}_2 \rangle|^2}{(\hbar\omega)^2} (n_{\mathbf{k}_1} - n_{\mathbf{k}_2}) \delta[\hbar\omega - (\epsilon_{\mathbf{k}_2} - \epsilon_{\mathbf{k}_1})]. \quad (3.5)$$

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 applicable à fréquence angulaire nulle.

Dans un métal,  $|\mathbf{k}_1|$  et  $|\mathbf{k}_2|$  sont tous les deux proches du module  $k_F$  du vecteur d'onde de Fermi. On a donc,  $\theta$  désignant l'angle entre les vecteurs  $\mathbf{k}_1$  et  $\mathbf{k}_2$  :

$$|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2|^2 \simeq 2k_F^2(1 - \cos\theta). \quad (3.6)$$

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  $\epsilon_{\mathbf{k}_2} - \epsilon_{\mathbf{k}_1} = \hbar\omega$ , on peut écrire, 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, le gaz d'électrons étant dégénéré :

$$f_0(\epsilon_{\mathbf{k}_1}) - f_0(\epsilon_{\mathbf{k}_2}) \simeq \hbar\omega \delta(\epsilon_{\mathbf{k}_1} - \epsilon_F). \quad (3.9)$$

On obtient finalement, dans un domaine intermédiaire de fréquences angulaires caractérisé par la double inégalité  $V_i \ll \hbar\omega \ll \epsilon_F$  :

$$\Re \sigma(\omega) = \frac{e^2}{Vm^2\omega^2} \sum_{\mathbf{k}_1} \frac{\hbar^2 k_1^2}{3} \frac{1}{\tau(\mathbf{k}_1)} \delta(\epsilon_{\mathbf{k}_1} - \epsilon_F). \quad (3.10)$$

Dans la formule (3.10), l'inverse du temps de relaxation  $\tau(\mathbf{k}_1)$  est défini par la formule usuelle pour les collisions électron-impureté :

$$\frac{1}{\tau(\mathbf{k}_1)} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}_2} |(\mathbf{k}_1 | V_i | \mathbf{k}_2)|^2 (1 - \cos\theta) \delta(\epsilon_{\mathbf{k}_2} - \epsilon_{\mathbf{k}_1}). \quad (3.11)$$

### 3.2. Conductivité

La partie réelle de la conductivité se calcule facilement grâce à la présence de la fonction delta dans la somme figurant au second membre de l'équation (3.10). Cette équation s'écrit aussi :

$$\Re \sigma(\omega) = \frac{e^2}{Vm^2\omega^2} \frac{1}{\tau(\epsilon_F)} \sum_{\mathbf{k}_1} \frac{\hbar^2 k_1^2}{3} \delta\left[\frac{\hbar^2}{2m}(k_1^2 - k_F^2)\right], \quad (3.12)$$

où  $\tau(\epsilon_F)$  désigne le temps de relaxation au niveau de Fermi.

On a :

$$\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}_1} \frac{\hbar^2 k_1^2}{3} \delta\left[\frac{\hbar^2}{2m}(k_1^2 - k_F^2)\right] = mn, \quad (3.13)$$

où  $n = k_F^3/3\pi^2$  est la densité du gaz d'électrons. On obtient donc :

$$\Re \sigma(\omega) = \frac{ne^2}{m\omega^2\tau(\epsilon_F)}. \quad (3.14)$$

Si l'on réécrit la formule (3.14) sous la forme

$$\Re \sigma(\omega) = \frac{ne^2\tau(\epsilon_F)}{m\omega^2\tau^2(\epsilon_F)}, \quad (3.15)$$

elle apparaît comme la limite pour  $\omega\tau(\epsilon_F) \gg 1$  d'une formule de Drude-Lorentz généralisée<sup>9</sup> écrite avec un temps de relaxation de la vitesse moyenne égal à

<sup>9</sup> La formule de Drude-Lorentz généralisée s'obtient en résolvant en régime harmonique de fréquence angulaire  $\omega$  l'équation d'évolution de la vitesse moyenne des électrons en champ électrique uniforme :

$$m \frac{d\langle v \rangle}{dt} + m \frac{\langle v \rangle}{\tau} = eE(t).$$

Pour  $E(t)$  et  $\langle v(t) \rangle$  variant en  $e^{-i\omega t}$ , on obtient :

$$\sigma(\omega) = \frac{ne^2\tau}{m} \frac{1}{1 - i\omega\tau}.$$

$\tau(\epsilon_F)$  :

$$\Re \sigma(\omega) = \frac{ne^2\tau(\epsilon_F)}{m} \frac{1}{1 + \omega^2\tau^2(\epsilon_F)}. \quad (3.16)$$

### 3.3. Au-delà du résultat de Drude : critère de Ioffe-Regel et transport quantique

Le calcul effectué ici, valable dans un domaine intermédiaire de fréquences angulaires caractérisé par la double inégalité  $\tau^{-1}(\epsilon_F) \ll \omega \ll \epsilon_F/\hbar$ , est compatible avec le résultat classique de Drude pris dans la limite<sup>10</sup>  $\omega\tau(\epsilon_F) \gg 1$ . C'est seulement lorsque la condition  $\epsilon_F\tau(\epsilon_F) \gg \hbar$  n'est pas vérifiée que des effets spécifiquement quantiques sont susceptibles d'apparaître. Cette condition s'écrit aussi, plus simplement, sous la forme du critère de Ioffe-Regel,

$$k_F\ell \gg 1, \quad (3.17)$$

où  $\ell \sim \hbar k_F\tau(\epsilon_F)/m$  est le libre parcours moyen élastique des électrons.

Lorsque le désordre augmente et que le critère de Ioffe-Regel n'est plus vérifié, des corrections à la théorie de Drude doivent être prises en compte. Ces corrections, dont on peut montrer qu'elles font intervenir des termes en puissances inverses de  $k_F\ell$ , sont dues à des effets d'interférences quantiques qui mettent en jeu des échelles de longueur très supérieures à  $\ell$ . La diffusion élastique sur des impuretés ne détruit pas la cohérence de phase des ondes diffusées. Cette cohérence est détruite sur une *longueur de cohérence*  $\ell_\phi(T) \gg \ell$ , qui dépend en général de mécanismes dynamiques (mouvement des impuretés, diffusion sur des phonons ...).

Dans des systèmes mésoscopiques de taille  $L \leq \ell_\phi(T)$ , des effets d'interférences quantiques, tels que la localisation faible, sont susceptibles de modifier les propriétés de transport<sup>11</sup>. Il convient, pour les étudier, de mettre en œuvre une méthode de calcul adaptée. Une telle méthode a été proposée pour la première fois par R. Landauer en 1970<sup>12</sup>.

<sup>10</sup> Un autre calcul de  $\Re \sigma(\omega)$  à partir de la formule de Kubo-Greenwood, ne supposant pas la condition  $\omega\tau(\epsilon_F) \gg 1$ , est présenté dans le complément 15.A.

<sup>11</sup> La longueur de cohérence  $\ell_\phi(T)$  est une fonction décroissante de la température. Tout système à température suffisamment basse est donc mésoscopique.

<sup>12</sup> Voir le complément 15.A.

## 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*, Mc Graw-Hill, New York, 1971.
- D. FORSTER, *Hydrodynamic fluctuations, broken symmetries, and correlation functions*, Addison-Wesley, Reading, 1990.
- 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, M. TODA and N. HASHITSUME, *Statistical physics II : nonequilibrium statistical mechanics*, Springer-Verlag, Berlin, second edition, 1991.
- M. PLISCHKE and B. BERGERSEN, *Equilibrium statistical physics*, World Scientific, Singapore, second edition, 1994.
- H. SMITH and H.H. JENSEN, *Transport phenomena*, Oxford Science Publications, Oxford, 1989.
- R. ZWANZIG, *Nonequilibrium statistical mechanics*, Oxford University Press, Oxford, 2001.

## Références

- 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).
- 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).
- H. NAKANO, A method of calculation of electrical conductivity, *Prog. Theor. Phys.* **17**, 145 (1957).

D.A. GREENWOOD, The Boltzmann equation in the theory of electrical conduction in metals, *Proc. Phys. Soc. London* **71**, 585 (1958).

R. ZWANZIG, Time-correlation functions and transport coefficients in statistical mechanics, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **16**, 67 (1965).

J.S. LANGER and T. NEAL, Breakdown of the concentration expansion for the impurity resistivity of metals, *Phys. Rev. Lett.* **16**, 984 (1966).

R. LANDAUER, Electrical resistance of disordered one-dimensional lattices, *Phil. Mag.* **21**, 863 (1970).

D.J. THOULESS, Relation between the Kubo-Greenwood formula and the Boltzmann equation for electrical conductivity, *Phil. Mag.* **32**, 877 (1975).

# Complément 15.A

## Conductivité d'un métal faiblement désordonné

### 1. Introduction

On s'intéresse ici à la conductivité électrique en champ électrique uniforme d'un conducteur faiblement désordonné à température nulle. Dans le cas d'un échantillon macroscopique, la conductivité peut être calculée à l'aide de la formule de Kubo-Greenwood. Cette façon de calculer la conductivité, qui fait usage de la relation entre la partie réelle de la conductivité et l'absorption optique, correspond à une situation où l'échantillon conducteur sans contacts est placé dans une cavité électromagnétique, et où l'on mesure l'absorption supplémentaire due à sa présence.

Il existe une autre approche, due à R. Landauer, du calcul de la conductivité. L'approche de Landauer est mieux adaptée au cas des systèmes de petites dimensions (mésoscopiques) et à la discussion du phénomène de localisation (absence de conduction) dans les systèmes unidimensionnels.

### 2. Formule de Kubo-Greenwood

Les équations de Maxwell dans un milieu matériel s'écrivent :

$$\begin{cases} \nabla \times \mathbf{H} = (1/c)(4\pi\mathbf{J} + \partial\mathbf{D}/\partial t) & \nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \\ \nabla \cdot \mathbf{D} = 4\pi\rho & \nabla \times \mathbf{E} = -(1/c)\partial\mathbf{B}/\partial t. \end{cases} \quad (2.1)$$

Dans les équations (2.1),  $\mathbf{J}$  désigne la densité de courant et  $\rho$  la densité de charges libres. Définissant comme à l'habitude les transformées de Fourier spatiales et temporelles des différentes quantités mises en jeu, on écrit en régime linéaire des relations de la forme  $\mathbf{D}(\mathbf{q}, \omega) = \underline{\underline{\epsilon}}^\circ(\mathbf{q}, \omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{q}, \omega)$  et  $\mathbf{B}(\mathbf{q}, \omega) = \underline{\underline{\mu}}(\mathbf{q}, \omega) \cdot \mathbf{H}(\mathbf{q}, \omega)$ , ainsi que la loi d'Ohm  $\mathbf{J}(\mathbf{q}, \omega) = \underline{\underline{\sigma}}(\mathbf{q}, \omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{q}, \omega)$ . Les tenseurs  $\underline{\underline{\epsilon}}^\circ$  et  $\underline{\underline{\mu}}$  sont respectivement les tenseurs de permittivité diélectrique et de

perméabilité magnétique du milieu<sup>1</sup>, et  $\underline{\sigma}$  est le tenseur de conductivité électrique.

On s'intéresse ici à la propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu non magnétique ( $\mu_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta}$ ), considéré comme suffisamment simple pour que les tenseurs  $\underline{\varepsilon}^\circ$  et  $\underline{\sigma}$  soient proportionnels à la matrice unité :  $\varepsilon_{\alpha\beta}^\circ = \varepsilon^\circ \delta_{\alpha\beta}$ ,  $\sigma_{\alpha\beta} = \sigma \delta_{\alpha\beta}$ . On suppose que les champs de l'onde varient peu sur une distance de l'ordre du libre parcours moyen électronique. Alors  $\varepsilon^\circ$  et  $\sigma$  ne dépendent pas du vecteur d'onde  $\mathbf{q}$ , mais seulement de la fréquence angulaire  $\omega$  de l'onde.

### 2.1. Permittivité diélectrique globale

À fréquence angulaire nulle, la permittivité et la conductivité correspondent à des processus physiques différents :  $\sigma$  décrit le mouvement des charges libres (électrons de conduction), tandis que  $\varepsilon^\circ$  décrit la polarisation des charges liées (électrons dans des bandes complètement remplies).

À fréquence angulaire finie, la distinction entre  $\varepsilon^\circ$  et  $\sigma$  est purement conventionnelle. On peut considérer que la réponse des électrons et les propriétés optiques sont en fait déterminées par la seule permittivité diélectrique globale  $\varepsilon(\omega)$ , reliée à  $\varepsilon^0(\omega)$  et  $\sigma(\omega)$  par la formule :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon^\circ(\omega) + i \frac{4\pi}{\omega} \sigma(\omega). \quad (2.2)$$

La permittivité  $\varepsilon(\omega)$  comprend la contribution des électrons de toutes les bandes, même de celles qui ne sont que partiellement remplies. Pour le montrer, on analyse de deux manières différentes l'équation de Maxwell (2.1) pour  $\nabla \times \mathbf{H}$ .

Si l'on décrit tous les effets de réponse des électrons par une permittivité diélectrique globale  $\varepsilon(\omega)$ , on considère qu'il n'y a pas de courant dans le milieu et l'on écrit  $\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E}$ . On a alors :

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{1}{c} [-i\omega\varepsilon(\omega)] \mathbf{E}. \quad (2.3)$$

Si l'on adopte le point de vue selon lequel la réponse des électrons est décrite à la fois par une permittivité diélectrique  $\varepsilon^\circ(\omega)$  et une conductivité électrique  $\sigma(\omega)$ , le milieu est parcouru par un courant  $\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}$  et l'on a :

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{1}{c} [4\pi\sigma(\omega) - i\omega\varepsilon^\circ(\omega)] \mathbf{E}. \quad (2.4)$$

En identifiant les expressions (2.3) et (2.4) de  $\nabla \times \mathbf{H}$ , on aboutit à la formule (2.2).

<sup>1</sup> Rappelons que l'on utilise des unités de Gauss, dans lesquelles la permittivité diélectrique du vide vaut 1.

## 2.2. Absorption optique et conductivité

On considère un échantillon conducteur de volume  $V$ , dont les électrons sont traités comme indépendants. Le hamiltonien à un électron étant  $H_0$ , on désigne par  $\{|\phi_n\rangle\}$  une base d'états propres de  $H_0$ , d'énergies  $\epsilon_n$ . Les niveaux d'énergie sont supposés non dégénérés pour simplifier. On écrit  $\mathbf{D} = \varepsilon\mathbf{E} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}$ , où  $\mathbf{P} = \chi\mathbf{E}$  est la polarisation<sup>2</sup> induite par le champ  $\mathbf{E}$  et  $\chi$  la susceptibilité électrique du milieu.

La théorie générale de la réponse linéaire permet d'obtenir une expression de  $\chi(\omega)$ , puis de  $\varepsilon(\omega)$ , à l'aide des états propres et des valeurs propres de  $H_0$ . Le hamiltonien de perturbation à un électron s'écrit, pour un champ électrique appliqué<sup>3</sup>  $\mathbf{E}(t)$  :

$$H_1(t) = -e\mathbf{E}(t)\cdot\mathbf{r}. \quad (2.5)$$

De façon générale, la formule de Kubo pour le tenseur de susceptibilité électrique s'écrit :

$$\chi_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{e^2}{V\hbar} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \sum_{n,q} (\Pi_n - \Pi_q) \frac{\langle \phi_n | x_\alpha | \phi_q \rangle \langle \phi_q | x_\beta | \phi_n \rangle}{\omega_{qn} - \omega - i\epsilon}, \quad (2.6)$$

où, à température et potentiel chimique fixés, la probabilité moyenne d'occupation à l'équilibre  $\Pi_n$  de l'état  $|\phi_n\rangle$  est la fonction de Fermi-Dirac  $f(\epsilon_n)$ . Comme les tenseurs  $\underline{\varepsilon}^\circ(\omega)$  et  $\underline{\sigma}(\omega)$ , le tenseur  $\underline{\chi}(\omega)$  est supposé ici diagonal :  $\chi_{\alpha\beta}(\omega) = \chi(\omega)\delta_{\alpha\beta}$ . On a :

$$\chi(\omega) = \frac{e^2}{V\hbar} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \sum_{n,q} [f(\epsilon_n) - f(\epsilon_q)] \frac{|\langle \phi_q | x | \phi_n \rangle|^2}{\omega_{qn} - \omega - i\epsilon}. \quad (2.7)$$

On en déduit la permittivité diélectrique  $\varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi\chi(\omega)$ .

La polarisation des électrons des bandes complètement remplies conduit généralement à un  $\varepsilon^\circ(\omega)$  réel. On a donc, d'après la formule (2.2),

$$\Im m \varepsilon(\omega) = \frac{4\pi}{\omega} \Re e \sigma(\omega), \quad (2.8)$$

soit encore :

$$\Re e \sigma(\omega) = \omega \Im m \chi(\omega). \quad (2.9)$$

En utilisant la formule (2.7) pour  $\chi(\omega)$ , on obtient l'expression de la partie réelle de la conductivité à vecteur d'onde nul :

$$\Re e \sigma(\omega) = \frac{\pi e^2 \omega}{V\hbar} \sum_{n,q} [f(\epsilon_n) - f(\epsilon_q)] |\langle \phi_q | x | \phi_n \rangle|^2 \delta(\omega_{qn} - \omega). \quad (2.10)$$

<sup>2</sup> On suppose ici que la polarisation du milieu est uniquement d'origine électronique.

<sup>3</sup> Les champs variant peu sur une distance de l'ordre du libre parcours moyen électronique, ils peuvent être considérés comme spatialement uniformes.

La formule (2.10) fait intervenir les éléments de matrice de l'opérateur  $x$ . Il est d'usage de réécrire  $\Re \sigma(\omega)$  en exprimant les éléments de matrice de  $x$  à l'aide de ceux de l'opérateur  $v_x = (i\hbar)^{-1}[x, H_0]$  :

$$\Re \sigma(\omega) = \frac{\pi e^2}{\omega V} \sum_n \sum_{q \neq n} |\langle \phi_q | v_x | \phi_n \rangle|^2 [f(\epsilon_n) - f(\epsilon_q)] \delta(\epsilon_q - \epsilon_n - \hbar\omega).$$

(2.11)

On reconnaît la formule de Kubo-Greenwood, précédemment obtenue à partir de la formule générale de Kubo-Nakano donnant la conductivité en termes d'une fonction de corrélation de courants.

La puissance moyenne absorbée par unité de volume par le conducteur placé dans une onde électromagnétique de champ électrique  $\mathbf{E}(t) = \Re[\mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}]$  est :

$$\frac{dW}{dt} = \frac{1}{2} E_0^2 \omega \chi''(\omega), \quad (2.12)$$

soit :

$$\frac{dW}{dt} = \frac{1}{2} E_0^2 \Re \sigma(\omega). \quad (2.13)$$

### 3. Conductivité d'un système macroscopique

On considère un échantillon macroscopique à trois dimensions d'un métal contenant des impuretés. Le système étant macroscopique, les énergies propres de  $H_0$  forment un continuum. Pour calculer  $\Re \sigma(\omega)$  à partir de la formule de Kubo-Greenwood (2.11), on introduit donc la densité d'états en énergie  $n(\epsilon)$  par unité de volume et par direction de spin. On écrit, l'opérateur  $v_x$  n'ayant d'éléments de matrice non nuls qu'entre états de même spin :

$$\Re \sigma(\omega) = \frac{2\pi e^2 V}{\omega} \iint n(\epsilon_n) n(\epsilon_q) |\langle \phi_q | v_x | \phi_n \rangle|^2 [f(\epsilon_n) - f(\epsilon_q)] \times \delta(\epsilon_q - \epsilon_n - \hbar\omega) d\epsilon_n d\epsilon_q. \quad (3.1)$$

À température nulle, les excitations du système sont des paires électron-trou : grâce à l'absorption d'un quantum d'énergie  $\hbar\omega$ , un électron dans un état d'énergie  $\epsilon_n < \epsilon_F$  est porté dans un état d'énergie  $\epsilon_q > \epsilon_F$ , laissant derrière lui un trou ( $\epsilon_F$  est l'énergie de Fermi). Il vient, grâce à la présence de la fonction delta dans l'intégrale au second membre de l'équation (3.1),

$$\Re \sigma(\omega) = 2\pi e^2 V \hbar \int_{\epsilon_F - \hbar\omega}^{\epsilon_F} \frac{n(\epsilon_n) n(\epsilon_n + \hbar\omega)}{\hbar\omega} |\langle \phi_q | v_x | \phi_n \rangle|^2 d\epsilon_n. \quad (3.2)$$

En moyennant sur les positions des impuretés, supposées réparties aléatoirement, on obtient :

$$\Re \sigma(\omega) = 2\pi e^2 V \hbar \int_{\epsilon_F - \hbar\omega}^{\epsilon_F} \frac{n(\epsilon_n) n(\epsilon_n + \hbar\omega)}{\hbar\omega} \langle |(v_x)_{qn}|^2 \rangle d\epsilon_n. \quad (3.3)$$

Dans la formule (3.3),  $\langle |(v_x)_{qn}|^2 \rangle$  désigne la moyenne de  $|\langle \phi_q | v_x | \phi_n \rangle|^2$  sur les différentes configurations de l'échantillon désordonné.

Dans l'hypothèse  $k_F \ell \gg 1$ , où  $k_F$  désigne le vecteur d'onde de Fermi et  $\ell$  le libre parcours moyen élastique des électrons, les états propres de  $H_0$  peuvent se décomposer sur une base d'ondes planes  $\{|\mathbf{k}\rangle\}$ , les différents états d'onde plane formant un paquet d'ondes de largeur  $\sim \ell^{-1}$  :

$$|\phi_n\rangle = \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^n |\mathbf{k}\rangle, \quad |\phi_q\rangle = \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^q |\mathbf{k}\rangle. \quad (3.4)$$

On pose  $\epsilon_n = \hbar^2 k_n^2 / 2m$  et  $\epsilon_q = \hbar^2 k_q^2 / 2m$  (avec  $k_n \ell \gg 1$ ,  $k_q \ell \gg 1$ ). On suppose que, compte tenu du désordre, les amplitudes  $a_{\mathbf{k}}^n$  peuvent être modélisées par des variables aléatoires gaussiennes indépendantes, de moyenne nulle et de variance approximativement donnée par une lorentzienne<sup>4</sup> de largeur  $\ell^{-1}$  :

$$\langle a_{\mathbf{k}}^{n*} a_{\mathbf{k}'}^q \rangle \simeq \delta_{nq} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \frac{\pi}{\ell k_n^2 V} \frac{1}{(k - k_n)^2 + (4\ell^2)^{-1}}. \quad (3.5)$$

La normalisation  $\langle \phi_n | \phi_n \rangle = 1$  est ainsi assurée<sup>5</sup>. Compte tenu du caractère gaussien des amplitudes, on peut déduire des formules (3.4) et (3.5) l'expression de la quantité  $\langle |(v_x)_{qn}|^2 \rangle$  pour  $q \neq n$ . On a :

$$\langle |(v_x)_{qn}|^2 \rangle = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} \langle a_{\mathbf{k}}^{n*} \frac{\hbar k_x}{m} a_{\mathbf{k}}^q a_{\mathbf{k}'}^{q*} \frac{\hbar k'_x}{m} a_{\mathbf{k}'}^n \rangle, \quad q \neq n. \quad (3.6)$$

D'après la formule (3.5), seuls les termes avec  $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$  contribuent à la moyenne. Il vient :

$$\langle |(v_x)_{qn}|^2 \rangle = \frac{\pi^2}{\ell^2 V^2 k_n^2 k_q^2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar^2 k^2 / 3}{[(k - k_n)^2 + (4\ell^2)^{-1}][(k - k_q)^2 + (4\ell^2)^{-1}]}, \quad (3.7)$$

soit<sup>6</sup> :

$$\langle |(v_x)_{qn}|^2 \rangle \simeq \frac{2\pi \hbar^2 \ell}{3V m^2} \frac{1}{1 + (k_q - k_n)^2 \ell^2}. \quad (3.8)$$

<sup>4</sup> On a posé  $\mathbf{k} = |\mathbf{k}|$ .

<sup>5</sup> On a en effet :

$$\langle \phi_n | \phi_n \rangle = \sum_{\mathbf{k}} |a_{\mathbf{k}}^n|^2,$$

soit, compte tenu de la formule (3.5) :

$$\langle \phi_n | \phi_n \rangle \simeq \frac{2V}{(2\pi)^3} k_n^2 \int_0^\infty \frac{4\pi}{(k - k_n)^2 + (4\ell^2)^{-1}} dk, \quad k_n \ell \gg 1.$$

On a donc bien  $\langle \phi_n | \phi_n \rangle = 1$ .

<sup>6</sup> Le résultat (3.8) s'obtient par exemple par intégration par résidus.

Revenant alors à la formule (3.3), on obtient :

$$\Re \sigma(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2 \hbar^3 \ell}{3m^2} \int_{\epsilon_F - \hbar\omega}^{\epsilon_F} \frac{n(\epsilon_n)n(\epsilon_n + \hbar\omega)}{\hbar\omega} \frac{1}{1 + (k_q - k_n)^2 \ell^2} d\epsilon_n. \quad (3.9)$$

Dans le domaine de fréquences angulaires  $\hbar\omega \ll \epsilon_F$ , on a :

$$1 + (k_q - k_n)^2 \ell^2 \simeq 1 + \ell^2 \frac{m^2 \omega^2}{\hbar^2 k_F^2}, \quad (3.10)$$

soit :

$$1 + (k_q - k_n)^2 \ell^2 \simeq 1 + \omega^2 \tau^2(\epsilon_F), \quad (3.11)$$

où  $\tau(\epsilon_F) = \ell m / \hbar k_F$  est le temps de relaxation au niveau de Fermi. La partie réelle de la conductivité s'écrit alors approximativement :

$$\Re \sigma(\omega) \simeq \frac{4\pi^2 e^2 \hbar^3 \ell}{3m^2} n^2(\epsilon_F) \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2(\epsilon_F)}. \quad (3.12)$$

Pour poursuivre le calcul, il faut disposer d'une expression de la densité d'états dans le métal désordonné. Nous supposons que la densité d'états diffère peu de celle d'un gaz d'électrons libres  $n(\epsilon) = \pi^{-2} 2^{-1/2} (m/\hbar^2)^{3/2} \epsilon^{1/2}$ . Il vient alors, en tenant compte de la relation  $n = k_F^3 / 3\pi^2$ , où  $n$  désigne le nombre d'électrons par unité de volume :

$$\Re \sigma(\omega) \simeq \frac{ne^2 \tau(\epsilon_F)}{m} \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2(\epsilon_F)}. \quad (3.13)$$

C'est le résultat, pour un champ harmonique à la fréquence angulaire  $\omega$ , du modèle classique de Drude.

La méthode ci-dessus peut aussi s'appliquer à un échantillon unidimensionnel, à la condition qu'il soit macroscopique. Pour effectuer le calcul, il faut prendre en compte les modifications appropriées dans les expressions de  $\langle |(v_x)_{qn}|^2 \rangle$  et de  $n(\epsilon_F)$ , ainsi que dans la relation entre  $n$  et  $k_F$ .

## 4. Conductance d'un système mésoscopique : approche de Landauer

### 4.1. Problèmes posés par la formulation de Kubo dans un système de petites dimensions

Lorsque les dimensions de l'échantillon sont suffisamment faibles pour que les énergies propres électroniques ne forment pas un continuum (système mésoscopique), la méthode précédente n'est pas applicable. Pour calculer  $\Re \sigma(\omega)$

dans le cadre de la théorie de Kubo, il est alors nécessaire de revenir à la formule (2.11), celle-ci faisant intervenir une double sommation sur des états qui peuvent être considérés comme discrets. Cette formule, appliquée à un conducteur isolé fini, conduit à une conductivité statique nulle :  $\Re \sigma(\omega = 0) = 0$ . C'est l'expression du fait qu'un système isolé fini, ayant un spectre d'énergie discret, n'absorbe pas d'énergie de la part du champ électromagnétique.

On ne peut donc pas obtenir de cette façon la conductivité statique finie d'un système métallique mésoscopique.

#### 4.2. L'approche de Landauer

Toutefois, l'expression (2.11) de  $\Re \sigma(\omega)$  se réfère à une quantité mesurée en plaçant l'échantillon conducteur sans contacts dans une cavité électromagnétique, et en mesurant l'absorption supplémentaire due à sa présence.

Il est possible, comme l'a montré R. Landauer dès 1957, de définir et de mesurer d'une autre manière la conductivité statique, par exemple en reliant par des contacts l'échantillon conducteur à une source de courant. Dans cette approche, on considère un conducteur désordonné parcouru par un flux d'électrons incidents rencontrant une barrière d'obstacles de longueur  $L$  due au désordre. On suppose que, de part et d'autre de ces obstacles, il existe un espace libre sans désordre. On désigne par  $R$  la probabilité de réflexion sur la barrière : la densité relative de particules dans l'espace libre à gauche de la barrière est donc  $1 + R$  (dans cet espace coexistent les courants incident et réfléchi), tandis qu'à droite la densité relative est  $T = 1 - R$  (seul le courant transmis existe dans cet espace) (Fig. 1).

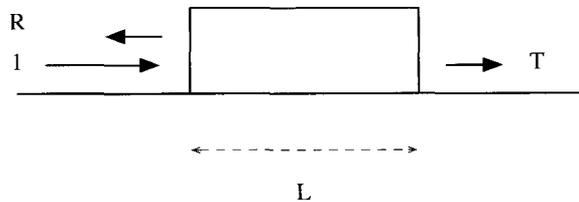


Fig. 1. La géométrie de Landauer.

Le gradient de densité à travers la barrière est égal à  $-2R/L$ . À température nulle, en supposant pour simplifier que tous les électrons du conducteur ont la même vitesse, égale à la vitesse de Fermi  $v_F$ , on écrit le courant associé à ce gradient comme  $J = v_F(1 - R)$ . Le courant  $J$  est un courant de diffusion, et le coefficient  $D$  de la loi de Fick est :

$$D = \frac{v_F L}{2} \frac{1 - R}{R}. \quad (4.1)$$

La conductance de l'échantillon s'en déduit via le théorème de fluctuation-dissipation, écrit sous la forme de la relation :

$$\frac{D}{\mu_D} = \frac{n}{e} \left. \frac{\partial \mu}{\partial n} \right|_T \quad (4.2)$$

entre le coefficient de diffusion et la mobilité ( $n$  désigne ici le nombre d'électrons par unité de longueur). À  $T = 0$ , on a :

$$\left. \frac{\partial \mu}{\partial n} \right|_{T=0} = \frac{1}{2n(\epsilon_F)}, \quad (4.3)$$

où  $n(\epsilon_F)$  est ici la densité d'états par unité de longueur et par direction de spin au niveau de Fermi. En prenant la valeur  $n(\epsilon_F) = (\pi \hbar v_F)^{-1}$  correspondant à un gaz d'électrons libres, on obtient pour la conductivité  $\sigma = ne\mu_D$  l'expression :

$$\sigma = \frac{2De^2}{\pi \hbar v_F}. \quad (4.4)$$

On en déduit la résistivité  $\rho = \sigma^{-1}$  :

$$\rho = \frac{\pi \hbar v_F}{2De^2}. \quad (4.5)$$

Compte tenu de l'expression (4.1) de  $D$ , la résistance  $\Omega = \rho L$  d'un échantillon de longueur  $L$  est :

$$\Omega = \frac{\pi \hbar}{e^2} \frac{R}{1 - R}. \quad (4.6)$$

À température nulle, la conductance  $G = \Omega^{-1}$  de l'échantillon unidimensionnel désordonné, modélisé par une barrière de coefficient de réflexion  $R$  et de coefficient de transmission  $T = 1 - R$ , est donc donnée par la formule de Landauer :

$$G = \frac{e^2}{\pi \hbar} \frac{T}{R}. \quad (4.7)$$

## 5. Addition en série de résistances quantiques. Localisation

Un échantillon désordonné à une dimension peut être considéré comme une succession de barrières de coefficients de réflexion et de transmission  $R_i$  et  $T_i = 1 - R_i$ .

**5.1. Résistance moyenne d'un système de deux barrières en série**

Pour déterminer la résistance moyenne d'une telle succession de barrières, on considère tout d'abord deux barrières en série.

Le problème ne peut être traité en faisant intervenir uniquement les coefficients de réflexion et de transmission  $(R_1, T_1)$  et  $(R_2, T_2)$  relatifs à la densité de particules. De façon générale en effet, les interactions des électrons avec des impuretés fixes, responsables du libre parcours moyen élastique  $\ell$ , conservent la cohérence de phase. Ce sont les interactions aléatoires qui font perdre cette cohérence, notamment les interactions électron-phonon et les interactions électron-électron. À basse température, ce sont principalement les interactions électron-électron (qui ne modifient pas la quantité de mouvement et n'influencent donc pas  $\ell$ ) qui sont responsables de la perte de cohérence de phase. On est ainsi conduit à introduire la longueur de cohérence  $\ell_\phi$  sur laquelle la cohérence de phase de la fonction d'onde d'un électron proche du niveau de Fermi est perdue. Si l'on considère un matériau pour lequel  $\ell_\phi \gg \ell$ , les phases de l'électron à la sortie de la première barrière et à l'entrée de la seconde sont parfaitement corrélées. Il faut donc tenir compte de cette cohérence en utilisant dans le calcul les amplitudes de probabilité plutôt que les densités de particules (Fig. 2).

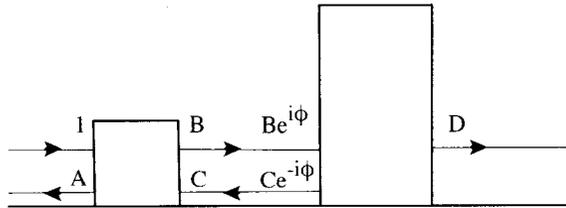


Fig. 2. Amplitudes réfléchies et transmises par deux barrières en série.

Ainsi, étant donnée une onde incidente d'amplitude unité, on désigne par  $A$  l'amplitude réfléchie par la première barrière et par  $D$  l'amplitude transmise par l'ensemble des deux barrières. L'onde d'amplitude  $B$  émergeant de la première barrière subit un déphasage  $\phi$  avant d'arriver sur la seconde. L'onde d'amplitude  $C$  subit un déphasage similaire entre la seconde et la première barrière. Les équations de continuité des amplitudes au niveau des entrées et des sorties des barrières s'écrivent :

$$\begin{cases} A = r_1 + Ct_1 & B = t_1 + Cr'_1 \\ Ce^{-i\phi} = Be^{i\phi}r_2 & D = Be^{i\phi}t_2. \end{cases} \quad (5.1)$$

Dans les équations (5.1),  $r_1$  et  $t_1$  désignent respectivement le coefficient de réflexion de l'amplitude à l'entrée de la première barrière et le coefficient de

transmission de l'amplitude par cette barrière, tandis que  $r'_1 = r_1^*$  désigne le coefficient de réflexion de l'amplitude à la sortie de cette barrière. De même,  $r_2$  et  $t_2$  désignent respectivement le coefficient de réflexion de l'amplitude à l'entrée de la seconde barrière et le coefficient de transmission de celle-ci.

Les équations (5.1) permettent d'obtenir  $A$ ,  $B$ ,  $C$  et  $D$  en fonction des paramètres des barrières et du déphasage. On a notamment :

$$D = \frac{t_1 t_2 e^{i\phi}}{1 - e^{2i\phi} r_2 r'_1}. \quad (5.2)$$

Le coefficient de transmission de l'ensemble des deux barrières est :

$$T^{(2)} = |D|^2 = \frac{|t_1|^2 |t_2|^2}{1 + |r_1|^2 |r_2|^2 - e^{2i\phi} r_2 r_1^* - e^{-2i\phi} r_2^* r_1}, \quad (5.3)$$

soit, avec des notations standard :

$$T^{(2)} = \frac{T_1 T_2}{1 + R_1 R_2 - 2(R_1 R_2)^{1/2} \cos \theta}. \quad (5.4)$$

Dans l'équation (5.4), on a posé :

$$\theta = 2\phi + \arg(r_2 r_1^*). \quad (5.5)$$

On calcule ensuite le coefficient de réflexion  $R^{(2)} = 1 - T^{(2)}$ . Il vient :

$$R^{(2)} = \frac{R_1 + R_2 - 2(R_1 R_2)^{1/2} \cos \theta}{1 + R_1 R_2 - 2(R_1 R_2)^{1/2} \cos \theta}. \quad (5.6)$$

La conductance de cet obstacle formé de deux barrières en série est, d'après la formule de Landauer,

$$G^{(2)} = \frac{e^2}{\pi \hbar} \frac{T^{(2)}}{R^{(2)}}, \quad (5.7)$$

soit, compte tenu des formules (5.4) et (5.6) :

$$G^{(2)} = \frac{e^2}{\pi \hbar} \frac{T_1 T_2}{R_1 + R_2 - 2(R_1 R_2)^{1/2} \cos \theta}. \quad (5.8)$$

Le déphasage  $\phi$  dépend de la distance entre les barrières. On considère maintenant un ensemble statistique d'échantillons constitués des deux barrières décrites ci-dessus, séparées par des distances variant d'un échantillon à l'autre. On désigne par  $\langle \dots \rangle$  la moyenne sur cet ensemble. On peut supposer que  $\phi$  a une distribution uniforme sur l'intervalle  $(0, 2\pi)$ . La formule (5.5) donne dans ce cas  $\langle \cos \theta \rangle = 0$ . On déduit alors de la formule (5.8) la résistance moyenne :

$$\left\langle \frac{1}{G^{(2)}} \right\rangle = \frac{\pi \hbar}{e^2} \frac{R_1 + R_2}{(1 - R_1)(1 - R_2)}. \quad (5.9)$$

La formule (5.9) montre que la loi d'Ohm d'addition des résistances en série n'est pas valable en général<sup>7</sup> (rappelons toutefois qu'il s'agit ici d'un calcul à  $T = 0$ ).

En vue du calcul de la résistance moyenne d'un système formé de  $N$  barrières en série, il convient de réécrire la formule (5.9) sous la forme :

$$\left\langle \frac{1}{G^{(2)}} \right\rangle = \frac{\pi\hbar}{e^2} \left( \frac{R_1}{1-R_1} + \frac{R_2}{1-R_2} + 2 \frac{R_1}{1-R_1} \frac{R_2}{1-R_2} \right). \quad (5.10)$$

## 5.2. Résistance moyenne d'un conducteur désordonné

On cherche maintenant à établir comment varie avec  $N$  la résistance moyenne d'un conducteur unidimensionnel désordonné modélisé par une suite de  $N$  barrières du type précédent en série. On introduit la conductance sans dimensions  $g$ , telle que  $G = (\pi\hbar)^{-1} e^2 g$ , et la résistance sans dimensions<sup>8</sup>  $\rho = g^{-1}$ .

La loi d'addition (5.10) permet de calculer la résistance moyenne  $\langle \rho^{(2)} \rangle$  d'un ensemble de deux systèmes de résistances  $\rho_1$  et  $\rho_2$  en série :

$$\langle \rho^{(2)} \rangle = \rho_1 + \rho_2 + 2\rho_1\rho_2. \quad (5.11)$$

Une fois effectuée en outre la moyenne sur les paramètres propres à chacun des systèmes, supposés statistiquement indépendants les uns des autres, on obtient<sup>9</sup> :

$$\langle \rho^{(2)} \rangle = \langle \rho_1 \rangle + \langle \rho_2 \rangle + 2\langle \rho_1 \rangle \langle \rho_2 \rangle. \quad (5.12)$$

Ainsi, en considérant un obstacle constitué de  $N - 1$  barrières en série avec une barrière supplémentaire, chacune de ces barrières ayant une résistance moyenne  $\langle \rho \rangle$ , on montre que la résistance moyenne  $\langle \rho^{(N)} \rangle$  d'un conducteur de  $N$  barrières est :

$$\langle \rho^{(N)} \rangle = \frac{1}{2} [(1 + 2\langle \rho \rangle)^N - 1]. \quad (5.13)$$

Pour  $\langle \rho \rangle \ll 1$ , on a approximativement :

$$\langle \rho^{(N)} \rangle \simeq \frac{1}{2} (e^{2\langle \rho \rangle N} - 1). \quad (5.14)$$

<sup>7</sup> La loi d'Ohm donnerait en effet, pour la résistance de l'ensemble des deux barrières (indépendamment de la valeur de  $\phi$ ) :

$$\frac{1}{G^{(2)}} = \frac{\pi\hbar}{e^2} \left( \frac{R_1}{1-R_1} + \frac{R_2}{1-R_2} \right).$$

Dans la limite des petites résistances, c'est-à-dire des petits coefficients de réflexion ( $R_i \ll 1$ ), la loi d'Ohm s'identifie avec le résultat exact (5.9).

<sup>8</sup> La notation  $\rho$  ne désigne pas ici la résistivité, mais l'inverse de la conductance sans dimensions  $g$ .

<sup>9</sup> Pour conserver des notations simples, nous gardons la même désignation pour la résistance moyenne avant et après le moyennage supplémentaire sur les paramètres propres à chacun des systèmes.

Cette croissance exponentielle de la résistance moyenne avec  $N$  constitue le phénomène de localisation à une dimension. Pour un échantillon de longueur  $L$ , si  $d$  désigne la distance moyenne entre les barrières, on a  $N = Ld^{-1}$  et la formule (5.14) s'écrit :

$$\langle \rho^{(N)} \rangle \simeq \frac{1}{2}(e^{\alpha L} - 1). \quad (5.15)$$

Le paramètre  $\alpha = 2\langle \rho \rangle d^{-1}$  représente l'inverse d'une longueur de localisation.

### 5.3. Variable d'échelle

L'approche précédente de la localisation, qui repose sur le calcul de la résistance moyenne, n'est pas entièrement satisfaisante. En effet, la densité de probabilité des résistances est une loi large, de sorte que la dépendance en  $N$  d'une moyenne dépend crucialement du choix de la quantité moyennée.

Il est intéressant de rechercher une quantité qui puisse jouer le rôle de « variable d'échelle », c'est-à-dire qui se comporte de façon extensive (additive), avec une moyenne augmentant linéairement avec  $N$ . La quantité  $\log(1 + \rho)$  possède cette propriété. Pour chaque barrière, on a  $1 + \rho = T^{-1}$ , et donc  $\log(1 + \rho) = -\log T$ . La quantité  $-\log T$ , qui joue le rôle d'un coefficient d'absorption<sup>10</sup>, se comporte de manière additive. En effet, revenant à l'obstacle constitué de deux barrières, on obtient à partir de la formule (5.4), en moyennant sur le déphasage<sup>11</sup>  $\phi$ , une loi additive :

$$\langle \log T^{(2)} \rangle = \log T_1 + \log T_2. \quad (5.16)$$

La formule (5.16) permet de montrer que  $\log(1 + \rho)$  est une variable d'échelle pertinente pour ce problème. On en déduit en effet, pour le conducteur de  $N$  barrières considéré précédemment, après avoir moyenné sur les paramètres propres à chaque barrière :

$$\langle \log(1 + \rho^{(N)}) \rangle = N \langle \log(1 + \rho) \rangle. \quad (5.17)$$

La formule (5.17) implique que la résistance typique d'un échantillon de longueur  $L$  suit la loi d'échelle  $\log(1 + \rho) = \alpha L$ , d'où l'on déduit :

$$\rho = e^{\alpha L} - 1. \quad (5.18)$$

C'est  $\alpha$ , inverse de la longueur de localisation, qui joue le rôle de variable d'échelle.

La formule (5.19) montre que, pour  $\alpha L \gg 1$ , la résistance typique d'un échantillon de longueur  $L$  croît exponentiellement avec  $L$  ( $\rho \simeq e^{\alpha L}$ ), tandis que, pour  $\alpha L \ll 1$ , on a une résistance additive « classique » ( $\rho \simeq \alpha L$ ).

<sup>10</sup> En effet, le rapport à l'intensité incidente de l'intensité transmise après passage dans un échantillon de longueur  $L$  et de coefficient d'absorption  $K$  est  $T = e^{-KL}$ .

<sup>11</sup> On utilise la formule :

$$\int_0^{2\pi} \log(a + b \cos \theta) d\theta = \pi \log \frac{1}{2} [a + (a^2 - b^2)^{1/2}].$$

## Bibliographie

- É. AKKERMANS et G. MONTAMBAUX, *Physique mésoscopique des électrons et des photons*, EDP Sciences/CNRS Éditions, Paris, 2004.
- N.W. ASHCROFT and N.D. MERMIN, *Solid state physics*, Holt-Saunders, Philadelphia, 1976.
- Y. IMRY, *Introduction to mesoscopic physics*, Oxford University Press, Oxford, 1997.
- L. LANDAU et E. LIFCHITZ, *Électrodynamique des milieux continus*, Éditions Mir, Moscou, seconde édition, 1990.
- J.-M. LUCK, *Systèmes désordonnés unidimensionnels*, Aléa Saclay, Paris, 1992.
- N.F. MOTT, *Conduction in non-crystalline materials*, Clarendon Press, Oxford, 1987.

## Références

- D.A. GREENWOOD, The Boltzmann equation in the theory of electrical conduction in metals, *Proc. Phys. Soc. London* **71**, 585 (1958).
- R. LANDAUER, *IBM J. Res. Dev.* **1**, 223 (1957); Electrical resistance of disordered one-dimensional lattices, *Phil. Mag.* **21**, 863 (1970).
- D.J. THOULESS, Relation between the Kubo-Greenwood formula and the Boltzmann equation for electrical conductivity, *Phil. Mag.* **32**, 877 (1975).
- P.W. ANDERSON, D.J. THOULESS, E. ABRAHAMS and D.S. FISHER, New method for a scaling theory of localization, *Phys. Rev. B* **22**, 3519 (1980).
- Y. IMRY and R. LANDAUER, Conductance viewed as transmission, *Rev. Mod. Phys.*, Centennial Issue, **71**, S306 (1999).



# Chapitre 16

## Coefficients de transport thermiques

*Dans un fluide, les gradients de densité, de vitesse moyenne ou de température donnent lieu à des « forces thermiques » internes au système étudié. Les perturbations correspondantes n'étant pas hamiltoniennes, il n'est pas a priori possible d'obtenir les réponses à ces forces ou les susceptibilités généralisées associées en appliquant directement la théorie de la réponse linéaire, celle-ci ayant été développée à l'origine pour les réponses aux perturbations mécaniques décrites par un hamiltonien.*

*Il est cependant généralement admis que l'on dispose, pour les réponses linéaires aux forces thermiques, d'expressions analogues à celles des réponses linéaires aux forces mécaniques. Cela implique en particulier qu'il existe des formules de Green-Kubo permettant d'exprimer les coefficients de transport mis en jeu en termes des fonctions de corrélation à l'équilibre des courants appropriés.*

*On présente dans ce chapitre deux méthodes permettant d'obtenir les formules de Green-Kubo pour les coefficients de transport thermiques. La première, qualifiée de « méthode de Kubo indirecte », est appliquée au cas d'un conducteur dans lequel des impuretés ou des phonons donnent lieu à un comportement résistif en présence d'un champ électrique appliqué. En équilibrant le courant de diffusion et le courant de dérive, on peut déduire l'expression du tenseur de diffusion de celle du tenseur de conductivité électrique. La seconde méthode est appliquée au cas d'un fluide. Elle repose sur l'expression de la production d'entropie, à laquelle on associe un « hamiltonien » de perturbation équivalent. La connaissance de ce dernier permet ensuite d'appliquer formellement la théorie de la réponse linéaire. On peut ainsi obtenir les coefficients de transport du fluide, notamment sa conductivité thermique et son coefficient de viscosité.*

## 1. La méthode de Kubo indirecte

Les coefficients de transport associés aux perturbations non mécaniques ne peuvent pas être obtenus directement par la théorie de Kubo, puisque celle-ci repose fondamentalement sur l'existence du hamiltonien décrivant la perturbation. Il est cependant possible d'obtenir pour ces coefficients de transport des formules de Green-Kubo, par exemple en utilisant la *méthode de Kubo indirecte*. Nous allons en illustrer le principe à propos du tenseur de diffusion dans un matériau conducteur. Le tenseur de diffusion est déterminé à partir du tenseur de conductivité électrique, ce dernier étant lui-même calculé via la formule de Kubo-Nakano.

### 1.1. Position du problème

On considère donc un matériau conducteur dans lequel évoluent des électrons de charge  $e$  et de masse  $m$ , soumis à un potentiel extérieur  $\phi(\mathbf{r}, t)$  dont dérive un champ électrique  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\nabla\phi(\mathbf{r}, t)$ . Les opérateurs densité de charges et densité de courant électrique sont respectivement :

$$\rho(\mathbf{r}, t) = e \sum_i \delta[\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)], \quad (1.1)$$

et :

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = \frac{e}{2} \sum_i \left\{ \mathbf{v}_i(t) \delta[\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)] + \delta[\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)] \mathbf{v}_i(t) \right\}. \quad (1.2)$$

Dans les formules (1.1) et (1.2), les  $\{\mathbf{r}_i\}$  et les  $\{\mathbf{v}_i = \dot{\mathbf{r}}_i\}$  sont les opérateurs position et vitesse des différents électrons. La densité de charges et la densité de courant sont reliées par l'équation de continuité :

$$\dot{\rho}(\mathbf{r}, t) + \nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (1.3)$$

On s'intéresse aux valeurs moyennes locales  $\langle \rho(\mathbf{r}, t) \rangle$  et  $\langle \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) \rangle$ . En régime de réponse linéaire, la densité de courant électrique moyenne est reliée aux champs appliqués (champ électrique et gradient de densité) par l'équation constitutive phénoménologique non locale et retardée suivante,

$$\begin{aligned} \langle J_\alpha(\mathbf{r}, t) \rangle = & \sum_\beta \int d\mathbf{r}' \int dt' \tilde{\sigma}_{\alpha\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') E_\beta(\mathbf{r}', t') \\ & - \sum_\beta \int d\mathbf{r}' \int dt' \tilde{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \nabla_\beta \langle \rho(\mathbf{r}', t') \rangle, \end{aligned} \quad (1.4)$$

dans laquelle  $\tilde{\sigma}(\mathbf{r}, t)$  et  $\tilde{D}(\mathbf{r}, t)$  sont respectivement les tenseurs de conductivité électrique et de diffusion.

On définit les transformées de Fourier spatiales et temporelles des diverses quantités mises en jeu par des formules du type<sup>1</sup> :

$$A(\mathbf{q}, \omega) = \int d\mathbf{r} \int A(\mathbf{r}, t) e^{i(\omega t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r})} dt. \quad (1.5)$$

Par transformation de Fourier des équations (1.3) et (1.4), on obtient entre  $\langle \rho(\mathbf{q}, \omega) \rangle$  et  $\phi(\mathbf{q}, \omega)$  la relation :

$$\langle \rho(\mathbf{q}, \omega) \rangle = - \frac{\sum_{\alpha, \beta} \sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega) q_{\alpha} q_{\beta}}{-i\omega + \sum_{\alpha, \beta} D_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega) q_{\alpha} q_{\beta}} \phi(\mathbf{q}, \omega). \quad (1.6)$$

On en déduit la relation linéaire suivante entre les transformées de Fourier de la densité de courant électrique moyenne et du champ électrique :

$$\langle J_{\alpha}(\mathbf{q}, \omega) \rangle = \sum_{\beta} \left[ \sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega) - D_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega) \frac{\sum_{\alpha', \beta'} \sigma_{\alpha' \beta'}(\mathbf{q}, \omega) q_{\alpha'} q_{\beta'}}{-i\omega + \sum_{\alpha', \beta'} D_{\alpha' \beta'}(\mathbf{q}, \omega) q_{\alpha'} q_{\beta'}} \right] E_{\beta}(\mathbf{q}, \omega). \quad (1.7)$$

### 1.2. Propriétés en régime statique et homogène

On s'intéresse aux propriétés de ce système de charges dans la limite statique et homogène dans laquelle  $\omega$  et  $\mathbf{q}$  tendent tous les deux vers zéro. On distingue deux cas selon l'ordre respectif des limites  $\omega \rightarrow 0$  et  $\mathbf{q} \rightarrow 0$ .

• *Le cas « rapide »*

Le vecteur d'onde et la fréquence angulaire tendent tous les deux vers zéro, mais  $\mathbf{q}$  tend vers zéro d'abord. Plus précisément, on suppose  $\omega \gg D_{\alpha, \beta} q_{\alpha} q_{\beta}$ . Dans ce cas, le système de charges n'a pas le temps de s'adapter à la variation spatiale du potentiel et reste homogène. Comme le montre la formule (1.7), on peut alors écrire approximativement :

$$\langle J_{\alpha}(\mathbf{q} = 0, \omega) \rangle \simeq \sum_{\beta} \sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{q} = 0, \omega) E_{\beta}(\mathbf{q} = 0, \omega). \quad (1.8)$$

La formule de Kubo-Nakano pour  $\sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{q} = 0, \omega)$  s'écrit :

$$\sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{q} = 0, \omega) = \frac{1}{V} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_0^{\infty} dt e^{(i\omega - \epsilon)t} \int_0^{\beta} \langle J_{\beta}(\mathbf{q} = 0, -i\hbar\lambda) J_{\alpha}(\mathbf{q} = 0, t) \rangle d\lambda \quad (1.9)$$

---

<sup>1</sup> Nous gardons la même notation  $A(\cdot, \cdot)$  pour une quantité  $A(\mathbf{r}, t)$ , sa transformée de Fourier spatiale  $A(\mathbf{q}, t)$ , et sa transformée spatiale et temporelle  $A(\mathbf{q}, \omega)$ .

( $V$  est le volume de l'échantillon). En introduisant l'opérateur densité de courant du système homogène,  $\mathbf{J}(t) = V^{-1} \int \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = V^{-1} \mathbf{J}(\mathbf{q} = 0, t)$ , on peut réécrire la formule (1.9) sous la forme :

$$\sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{q} = 0, \omega) = V \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_0^\infty e^{(i\omega - \epsilon)t} dt \int_0^\beta \langle J_\beta(-i\hbar\lambda) J_\alpha(t) \rangle d\lambda. \quad (1.10)$$

En passant ensuite à la limite  $\omega \rightarrow 0$ , on obtient le tenseur de conductivité statique :

$$\sigma_{\alpha\beta} = V \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_0^\infty e^{-\epsilon t} dt \int_0^\beta \langle J_\beta(-i\hbar\lambda) J_\alpha(t) \rangle d\lambda. \quad (1.11)$$

• *Le cas « lent »*

Le vecteur d'onde et la fréquence angulaire tendent tous les deux vers zéro, mais  $\omega$  tend vers zéro d'abord. Autrement dit, on suppose  $\omega \ll D_{\alpha\beta} q_\alpha q_\beta$ . Aucun courant ne passe, puisque l'on a alors un potentiel statique appliqué parfaitement bien défini. Le système de charges est donc en équilibre thermique, et le courant est nul :

$$\langle J_\alpha(\mathbf{q}, \omega = 0) \rangle = 0. \quad (1.12)$$

Comme le montre la formule (1.7), on a alors, dans la limite  $\mathbf{q} \rightarrow 0$  :

$$\sigma_{\alpha\beta} = D_{\alpha\beta} \frac{\sum_{\alpha', \beta'} \sigma_{\alpha' \beta'} q_{\alpha'} q_{\beta'}}{\sum_{\alpha', \beta'} D_{\alpha' \beta'} q_{\alpha'} q_{\beta'}}. \quad (1.13)$$

La formule (1.6), quant à elle, s'écrit :

$$\langle \rho(\mathbf{q}, \omega = 0) \rangle = - \frac{\sum_{\alpha', \beta'} \sigma_{\alpha' \beta'} q_{\alpha'} q_{\beta'}}{\sum_{\alpha', \beta'} D_{\alpha' \beta'} q_{\alpha'} q_{\beta'}} \phi(\mathbf{q}, \omega = 0). \quad (1.14)$$

La relation (1.14) ne peut être vérifiée pour  $\mathbf{q}$  arbitraire que s'il existe une relation de proportionnalité entre  $\sigma_{\alpha\beta}$  et  $D_{\alpha\beta}$  de la forme :

$$\sigma_{\alpha\beta} = a D_{\alpha\beta}, \quad (1.15)$$

où  $a$  est une constante indépendante de  $\mathbf{q}$ . La formule (1.14) montre en outre que la constante  $a$  peut être déduite de la relation entre  $\langle \rho(\mathbf{q}, \omega = 0) \rangle$  et  $\phi(\mathbf{q}, \omega = 0)$ , qui s'écrit, compte tenu de la formule (1.15) :

$$\langle \rho(\mathbf{q}, \omega = 0) \rangle = -a \phi(\mathbf{q}, \omega = 0). \quad (1.16)$$

La constante  $a$  une fois déterminée, la formule (1.15) permet de déduire  $D_{\alpha\beta}$  de  $\sigma_{\alpha\beta}$ .

### 1.3. Relation entre les tenseurs de conductivité et de diffusion

La formule (1.16) fournit une prescription pour déterminer  $a$ . La quantité  $\langle \rho(\mathbf{q}, \omega = 0) \rangle$  est la densité de charges d'un système en équilibre dans un potentiel électrostatique extérieur de coefficient de Fourier  $\phi(\mathbf{q}, \omega = 0)$ . La constante  $a$  peut donc être déduite des propriétés d'équilibre de ce système.

Lorsque le système de densité de charges  $\rho(\mathbf{r})$  est soumis à un potentiel  $\phi(\mathbf{r}, t)$ , le hamiltonien de perturbation s'écrit :

$$H_1(t) = \int \phi(\mathbf{r}, t) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (1.17)$$

Les formules (1.16) et (1.17) montrent que la constante de proportionnalité  $a$  entre  $\sigma_{\alpha\beta}$  et  $D_{\alpha\beta}$  représente une susceptibilité statique du type  $\chi_{BA}(\omega = 0)$ , dans laquelle les opérateurs  $A$  et  $B$  sont tous les deux identiques à la densité de charges  $\rho(\mathbf{r}) = en(\mathbf{r})$ . Plus précisément, on a :

$$a = e^2 \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \chi_{nn}(\mathbf{q}). \quad (1.18)$$

La susceptibilité  $\chi_{nn}(\mathbf{q} = 0)$  peut être déduite de la règle de somme thermodynamique :

$$\chi_{nn}(\mathbf{q} = 0) = V\beta \langle (\Delta n)^2 \rangle. \quad (1.19)$$

D'après la théorie des fluctuations thermodynamiques à l'équilibre, on a :

$$\langle (\Delta n)^2 \rangle = \frac{kT}{V} \left. \frac{\partial n}{\partial \mu} \right|_T, \quad (1.20)$$

où  $\mu$  désigne le potentiel chimique des porteurs de charge. On déduit des formules (1.19) et (1.20) l'expression de  $\chi_{nn}(\mathbf{q} = 0)$  :

$$\chi_{nn}(\mathbf{q} = 0) = \left. \frac{\partial n}{\partial \mu} \right|_T. \quad (1.21)$$

On a donc, d'après la formule (1.18) :

$$a = e^2 \left( \left. \frac{\partial \mu}{\partial n} \right|_T \right)^{-1}. \quad (1.22)$$

On obtient ainsi, à partir des équations (1.15) et (1.22), la relation suivante entre les composantes de mêmes indices des tenseurs  $\underline{\sigma}$  et  $\underline{D}$  :

$$\boxed{\frac{D_{\alpha\beta}}{\sigma_{\alpha\beta}} = \frac{1}{e^2} \left. \frac{\partial \mu}{\partial n} \right|_T}. \quad (1.23)$$

Dans le cas d'un gaz d'électrons non dégénéré, la formule (1.23) n'est autre que la relation d'Einstein.

De façon générale, la formule (1.23) permet de déterminer le tenseur de diffusion à partir du tenseur de conductivité, ce dernier étant lui-même calculé à l'aide de la formule de Kubo-Nakano (1.11). Cette procédure est pour cette raison qualifiée de « méthode de Kubo indirecte »<sup>2</sup>.

## 2. Source d'entropie et « hamiltonien » équivalent

Il s'avère possible de décrire un système soumis à une perturbation thermique de manière formellement hamiltonienne, en introduisant un « hamiltonien » de perturbation équivalent  $H_1(t)$  déterminé à partir de la production d'entropie.

Pour étudier le lien entre  $H_1(t)$  et la source d'entropie, on choisit de se placer dans le cas d'une perturbation mécanique, et de considérer un conducteur à température uniforme soumis à un potentiel  $\phi(\mathbf{r}, t)$ . Cette perturbation est décrite par le hamiltonien  $H_1(t)$  donné par la formule (1.17). Définissant l'opérateur dérivé :

$$\dot{H}_1 = \int \phi(\mathbf{r}, t) \dot{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.1)$$

où  $\dot{\rho}(\mathbf{r})$  correspond à l'évolution non perturbée de  $\rho(\mathbf{r})$ , on vérifie (par intégration par parties) la relation :

$$\dot{H}_1 = - \int \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.2)$$

Par ailleurs, la source d'entropie, liée ici à l'effet Joule, s'écrit dans ce cas :

$$\sigma_S = \frac{1}{T} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}). \quad (2.3)$$

La comparaison des formules (2.2) et (2.3) montre que, dans ce cas,  $\dot{H}_1/T$  n'est autre que l'opposé de la production d'entropie à l'intérieur du système :

$$\dot{H}_1 = -T \int \sigma_S d\mathbf{r}. \quad (2.4)$$

C'est cette relation que nous nous proposons de généraliser afin de pouvoir définir un opérateur dérivé  $\dot{H}_1$  dans d'autres situations, celles-ci non hamiltoniennes, telles que la conduction de la chaleur dans un fluide. Une telle

<sup>2</sup> La méthode de Kubo indirecte peut être utilisée pour obtenir les formules de Green-Kubo associées à d'autres coefficients de transport thermiques, par exemple la conductivité thermique et le coefficient de viscosité d'un gaz ou d'un liquide.

approche du calcul des coefficients de transport thermiques peut, en ce sens, être qualifiée de mécanique<sup>3</sup>.

### 2.1. Production d'entropie due à la conduction de la chaleur

On considère un fluide pur pour lequel, à l'équilibre, la température et le potentiel chimique sont fixés, et valent respectivement  $T_0$  et  $\mu_0$ . S'il y a un écoulement, le fluide possède une vitesse moyenne d'ensemble  $\mathbf{u}_0$ . Nous supposons ici que tel n'est pas le cas ( $\mathbf{u}_0 = 0$ ). On s'intéresse à une situation dans laquelle le fluide est écarté de l'équilibre, mais reste toutefois en équilibre local. Il s'y produit des variations de la température, du potentiel chimique et de la vitesse moyenne locales, ces grandeurs devenant respectivement :

$$\begin{cases} T(\mathbf{r}, t) = T_0 + \delta T(\mathbf{r}, t) \\ \mu(\mathbf{r}, t) = \mu_0 + \delta\mu(\mathbf{r}, t) \\ \mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = \delta\mathbf{u}(\mathbf{r}, t). \end{cases} \quad (2.5)$$

Les processus irréversibles générés par ces écarts à l'équilibre donnent lieu à une production d'entropie au sein du fluide. Celui-ci étant pur, il n'y a pas de flux diffusifs. Pour simplifier, on ne prend pas en compte ici les effets dissipatifs visqueux. La source d'entropie est donc liée uniquement au transport de la chaleur. Elle s'écrit sous la forme :

$$\sigma_S = \mathbf{J}_Q \cdot \nabla \left( \frac{1}{T} \right), \quad (2.6)$$

où  $\mathbf{J}_Q$  est le flux de chaleur correspondant au transport par conduction thermique.

### 2.2. Perturbation thermique

Considérons donc le fluide écarté de l'équilibre et introduisons le « hamiltonien » :

$$H_1(t) = \int h_1(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}, \quad (2.7)$$

avec :

$$h_1(\mathbf{r}, t) = \frac{\delta T(\mathbf{r}, t)}{T} \left[ \epsilon(\mathbf{r}, t) - \frac{\epsilon + \mathcal{P}}{n} n(\mathbf{r}, t) \right]. \quad (2.8)$$

Dans la formule (2.8),  $n(\mathbf{r}, t)$  et  $\epsilon(\mathbf{r}, t)$  désignent respectivement les densités locales de particules et d'énergie, tandis que  $n$ ,  $\epsilon$  et  $\mathcal{P}$  sont les valeurs à l'équilibre thermodynamique global de la densité de particules, de la densité

<sup>3</sup> Toutefois, cela ne signifie pas que l'on ait une connaissance microscopique détaillée des forces mécaniques régissant les processus considérés.

d'énergie et de la pression. La quantité  $\epsilon(\mathbf{r}, t) - [(\epsilon + \mathcal{P})/n]n(\mathbf{r}, t)$  représente une densité locale d'énergie thermique. En effet, à nombre de particules constant, on a la relation thermodynamique :

$$TdS = dE + \mathcal{P}dV. \quad (2.9)$$

Si  $dN = 0$ , on a  $dV/V = -dn/n$  et  $dE = d(\epsilon V) = Vd\epsilon + \epsilon dV = V[d\epsilon - (\epsilon/n)dn]$ . On déduit alors de la relation (2.9) l'égalité :

$$\frac{T}{V}dS = d\epsilon - \frac{\epsilon + \mathcal{P}}{n}dn. \quad (2.10)$$

La formule (2.10) permet d'interpréter  $[\epsilon(\mathbf{r}, t) - (\epsilon + \mathcal{P})/n]n(\mathbf{r}, t)$  comme une quantité dont les variations représentent  $T$  fois les variations de la densité locale d'entropie, autrement dit comme une densité locale d'énergie thermique.

### 2.3. Relation entre $\dot{H}_1$ et $\sigma_S$

Pour pouvoir appliquer la théorie de la réponse linéaire au système perturbé par  $H_1(t)$ , on note que cet opérateur est de la forme générale :

$$H_1 = - \int a(\mathbf{r}, t)A(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.11)$$

où  $a(\mathbf{r}, t)$  désigne un champ appliqué et  $A(\mathbf{r})$  la grandeur qui lui est couplée. Dans le cas d'une perturbation thermique, la formule (2.8) montre que la grandeur couplée au champ appliqué  $a(\mathbf{r}, t) = -T^{-1}\delta T(\mathbf{r}, t)$  est la densité locale d'énergie thermique.

L'opérateur dérivé  $\dot{H}_1$  est donné par :

$$\dot{H}_1 = - \int a(\mathbf{r}, t)\dot{A}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.12)$$

L'évolution de la densité locale d'énergie thermique se déduit de celle de  $n(\mathbf{r}, t)$  et de  $e(\mathbf{r}, t)$ . Elle est donc gouvernée par les équations hydrodynamiques :

$$\begin{cases} \frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \frac{1}{m}\nabla \cdot \mathbf{g}(\mathbf{r}, t) = 0 \\ \frac{\partial \epsilon(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_E(\mathbf{r}, t) = 0, \end{cases} \quad (2.13)$$

dans lesquelles  $\mathbf{g}(\mathbf{r}, t)$  désigne la densité locale de quantité de mouvement et  $\mathbf{J}_E(\mathbf{r}, t)$  le flux d'énergie<sup>4</sup>. Sous sa forme linéarisée, valable pour des fluctuations de faible amplitude, la densité de quantité de mouvement s'écrit :

$$\mathbf{g}(\mathbf{r}, t) = mn\mathbf{u}(\mathbf{r}, t). \quad (2.14)$$

<sup>4</sup> L'utilisation des équations hydrodynamiques suppose des variations lentes dans l'espace et dans le temps des quantités mises en jeu : le régime hydrodynamique est défini par les inégalités :

$$\omega\tau \ll 1, \quad q\ell \ll 1,$$

où  $\omega$  et  $\mathbf{q}$  désignent une fréquence angulaire et un vecteur d'onde typiques des perturbations imposées au milieu,  $\tau$  le temps de collision et  $\ell$  le libre parcours moyen.

Le flux d'énergie linéarisé s'écrit sous la forme :

$$\mathbf{J}_E(\mathbf{r}, t) = (\epsilon + \mathcal{P})\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{J}_Q. \quad (2.15)$$

Pour examiner la pertinence de l'expression (2.8) proposée pour  $h_1(\mathbf{r}, t)$ , il convient de montrer que l'opérateur dérivé  $\dot{H}_1$  que l'on en déduit vérifie bien la relation (2.4) (la source d'entropie  $\sigma_S$  étant donnée par la formule (2.6)). En revenant à la définition (2.12) de  $\dot{H}_1$  et en utilisant les équations de l'hydrodynamique (2.13), on obtient :

$$\dot{H}_1 = - \int \frac{\delta T(\mathbf{r}, t)}{T} \nabla \cdot \left( \mathbf{J}_E - \frac{\epsilon + \mathcal{P}}{mn} \mathbf{g} \right) d\mathbf{r}, \quad (2.16)$$

c'est-à-dire :

$$\dot{H}_1 = - \int \frac{\delta T(\mathbf{r}, t)}{T} (\nabla \cdot \mathbf{J}_Q) d\mathbf{r}. \quad (2.17)$$

L'intégrale au second membre de l'équation (2.17) se met sous la forme suivante :

$$\int \delta T(\mathbf{r}, t) [\nabla \cdot \mathbf{J}_Q(\mathbf{r})] d\mathbf{r} = \int \nabla \cdot [\delta T(\mathbf{r}, t) \mathbf{J}_Q(\mathbf{r})] d\mathbf{r} - \int \mathbf{J}_Q(\mathbf{r}) \cdot \nabla \delta T(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}. \quad (2.18)$$

Le premier terme du second membre de l'équation (2.18) peut être transformé en intégrale de surface du flux  $\delta T(\mathbf{r}, t) \mathbf{J}_Q$ , puis annulé par un choix convenable des conditions aux limites. Il vient ainsi :

$$\dot{H}_1 = -T \int \mathbf{J}_Q \cdot \nabla \left( \frac{1}{T} \right) d\mathbf{r}. \quad (2.19)$$

En comparant les formules (2.19) et (2.6), on vérifie effectivement la relation (2.4) entre  $\dot{H}_1$  et  $\sigma_S$ . Ceci justifie *a posteriori* l'introduction de l'opérateur  $H_1(t)$  défini par les formules (2.7) et (2.8) comme « hamiltonien » de perturbation équivalent.

#### 2.4. Formule de Green-Kubo pour la conductivité thermique

On considère un système au sein duquel un gradient de température est appliqué selon la direction  $\beta$  et l'on cherche la valeur moyenne selon la direction  $\alpha$  du courant de chaleur. Ayant identifié le hamiltonien équivalent  $H_1(t)$ , on peut appliquer la théorie de la réponse linéaire avec  $\dot{A}(\mathbf{r}) = J_{Q\beta}(\mathbf{r})$  et  $B(\mathbf{r}) = J_{Q\alpha}(\mathbf{r})$ . Le champ appliqué est  $-T^{-1} \nabla_\beta \delta T(\mathbf{r}, t)$ . Pour calculer  $\langle J_{Q\alpha}(\mathbf{r}, t) \rangle$ , on écrit une relation de réponse linéaire non locale et retardée :

$$\langle J_{Q\alpha}(\mathbf{r}, t) \rangle = -\frac{1}{T} \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\chi}_{BA}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \nabla_\beta \delta T(\mathbf{r}', t') dt'. \quad (2.20)$$

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 Kubo<sup>5</sup>, il vient :

$$\langle J_{Q\alpha}(\mathbf{r}, t) \rangle = -\frac{1}{T} \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^t dt' \int_0^\beta \langle J_{Q\beta}(\mathbf{r}', -i\hbar\lambda) J_{Q\alpha}(\mathbf{r}, t - t') \rangle \times \nabla_\beta \delta T(\mathbf{r}', t') d\lambda. \quad (2.21)$$

On obtient, par transformation de Fourier de l'équation (2.21) :

$$\langle J_{Q\alpha}(\mathbf{q}, \omega) \rangle = -\kappa_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega) [\nabla_\beta \delta T](\mathbf{q}, \omega). \quad (2.22)$$

Les composantes  $\kappa_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega)$  du tenseur de conductivité thermique  $\underline{\kappa}(\mathbf{q}, \omega)$  ont pour expression<sup>6</sup> :

$$\kappa_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{VT} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_0^\infty dt e^{(i\omega - \epsilon)t} \int_0^\beta \langle J_{Q\beta}(-\mathbf{q}, -i\hbar\lambda) J_{Q\alpha}(\mathbf{q}, t) \rangle d\lambda. \quad (2.23)$$

La formule de Green-Kubo (2.23) est une expression de la conductivité thermique en termes d'une fonction de corrélation à l'équilibre des transformées de Fourier spatiales des densités de courant de chaleur.

Dans un fluide isotrope, le tenseur de conductivité thermique est diagonal :  $\kappa_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega) = \kappa(\mathbf{q}, \omega) \delta_{\alpha\beta}$ . On a simplement (lorsque la description classique suffit) :

$$\kappa(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{kT^2V} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_0^\infty dt e^{(i\omega - \epsilon)t} \langle J_Q(-\mathbf{q}, 0) J_Q(\mathbf{q}, t) \rangle. \quad (2.24)$$

<sup>5</sup> Le calcul du tenseur de conductivité thermique peut s'effectuer dans un cadre classique si l'on s'intéresse au cas d'un gaz ou d'un liquide au sens ordinaire. Toutefois, l'écriture quantique de la formule de Green-Kubo ouvre la possibilité de l'appliquer à d'autres cas, par exemple au tenseur de conductivité thermique d'un gaz d'électrons dégénéré (métal).

<sup>6</sup> Les calculs sont similaires à ceux effectués pour établir la formule de Kubo-Nakano pour  $\sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega)$ .

## Bibliographie

J.P. HANSEN and I.R. McDONALD, *Theory of simple liquids*, Academic Press, London, second edition, 1986.

R. KUBO, M. TODA and N. HASHITSUME, *Statistical physics II : nonequilibrium statistical mechanics*, Springer-Verlag, Berlin, second edition, 1991.

## Références

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).

R. KUBO, Statistical-mechanical theory of irreversible processes II. Response to thermal disturbance, *J. Phys. Soc. Japan* **12**, 1203 (1957).

L.P. KADANOFF and P.C. MARTIN, Hydrodynamic equations and correlation functions, *Ann. Phys.* **24**, 419 (1963).

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).

# Complément 16.A

## Ondes lumineuses diffusives

### 1. Le transport diffusif de la lumière

On s'intéresse ici au transport d'ondes lumineuses en présence de diffuseurs multiples. Le transport de ces ondes en milieu aléatoire se fait, en première approximation, de manière diffusive (donc non propagative). À partir des propriétés de transport des ondes lumineuses, on peut obtenir des informations sur la dynamique des diffuseurs présents dans le milieu.

L'équation de diffusion est une équation classique qui néglige les effets d'interférences associés à la propagation des ondes. À ce niveau de description, il n'y a pas de différence entre la diffusion de particules et celle de l'intensité de l'onde. En présence d'absorption, l'équation de diffusion pour l'intensité locale  $I(\mathbf{r}, t)$  s'écrit :

$$\frac{\partial I(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D\nabla^2 I(\mathbf{r}, t) - D\kappa^2 I(\mathbf{r}, t) + S(\mathbf{r}, t), \quad (1.1)$$

où  $D$  désigne le coefficient de diffusion de l'intensité lumineuse et  $S(\mathbf{r}, t)$  un terme de source éventuellement présent. Le second terme du second membre de l'équation (1.1) décrit l'absorption, la longueur d'absorption étant  $L_{\text{abs}} = \kappa^{-1}$ .

On suppose qu'il n'y pas de terme de source ( $S(\mathbf{r}, t) = 0$ ), et l'on prend pour condition initiale  $I(\mathbf{r}, t = 0) = I_0\delta(\mathbf{r})$ . On introduit la transformée de Fourier spatiale<sup>1</sup> de  $I(\mathbf{r}, t)$ ,

$$I(\mathbf{q}, t) = \int I(\mathbf{r}, t)e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}, \quad (1.2)$$

puis la transformée de Fourier-Laplace  $I(\mathbf{q}, z)$  de  $I(\mathbf{q}, t)$ , définie pour un argument complexe  $z$  de partie imaginaire positive :

$$I(\mathbf{q}, z) = \int_0^\infty I(\mathbf{q}, t)e^{izt} dt, \quad \Im m z > 0. \quad (1.3)$$

---

<sup>1</sup> Nous gardons la même notation  $I(\cdot, \cdot)$  pour l'intensité  $I(\mathbf{r}, t)$ , sa transformée de Fourier spatiale  $I(\mathbf{q}, t)$  et la transformée de Fourier-Laplace de celle-ci,  $I(\mathbf{q}, z)$ .

Il vient, d'après l'équation (1.1) :

$$I(\mathbf{q}, z) = \frac{I_0}{-iz + Dq^2 + D\kappa^2}. \quad (1.4)$$

À  $\kappa = 0$ ,  $I(\mathbf{q}, z)$  possède un pôle, dit *pôle de diffusion*, situé dans le demi-plan complexe inférieur, et dont l'affixe  $z_0(\kappa = 0) = -iDq^2$  tend vers 0 lorsque  $\mathbf{q} \rightarrow 0$ . En présence d'absorption,  $I(\mathbf{q}, z)$  possède toujours un pôle dans le demi-plan complexe inférieur. Son affixe est :

$$z_0(\kappa) = -iD(q^2 + \kappa^2). \quad (1.5)$$

Pour calculer  $I(\mathbf{q}, t)$ , on inverse la transformation de Fourier-Laplace :

$$I(\mathbf{q}, t) = \frac{I_0}{2\pi} \int_C \frac{e^{-izt}}{-iz + D(q^2 + \kappa^2)} dz. \quad (1.6)$$

Dans l'équation (1.6), le contour d'intégration  $C$  est une parallèle à l'axe des abscisses d'ordonnée strictement supérieure à celle de  $z_0(\kappa)$ . En appliquant le théorème des résidus, on obtient<sup>2</sup> :

$$I(\mathbf{q}, t) = \begin{cases} 0, & t < 0 \\ I_0 e^{-D(q^2 + \kappa^2)t}, & t > 0. \end{cases} \quad (1.7)$$

L'intensité  $I(\mathbf{r}, t)$  s'en déduit par transformation de Fourier inverse :

$$I(\mathbf{r}, t) = I_0 e^{-D\kappa^2 t} \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{-Dq^2 t} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{q}. \quad (1.8)$$

Il vient :

$$I(\mathbf{r}, t) = \begin{cases} 0, & t < 0 \\ I_0 (4\pi Dt)^{-3/2} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right) \exp(-D\kappa^2 t), & t > 0. \end{cases} \quad (1.9)$$

---

<sup>2</sup> On peut aussi résoudre directement l'équation différentielle vérifiée par  $I(\mathbf{q}, t)$  :

$$\frac{\partial I(\mathbf{q}, t)}{\partial t} = -D(q^2 + \kappa^2)I(\mathbf{q}, t) + I_0.$$

On arrive ainsi au résultat (1.7) sans passer par la transformation de Fourier-Laplace. Toutefois, l'usage de cette transformation est très fortement recommandé dans les cas plus complexes où interviennent des variables couplées (un exemple en est donné dans le complément 16.B).

## 2. Coefficient de diffusion de l'intensité lumineuse

### 2.1. L'équation de transfert radiatif

On cherche à obtenir une expression microscopique du coefficient de diffusion de l'intensité lumineuse. Pour cela, on part de l'équation de bilan jouant le rôle d'« équation de Boltzmann » pour le transport de l'énergie lumineuse dans un milieu contenant des diffuseurs multiples. Il s'agit de l'équation de transfert radiatif<sup>3</sup> vérifiée par l'intensité spécifique  $\mathcal{I}(\mathbf{r}, \mathbf{n}, t)$  :

$$\tau \frac{\partial}{\partial t} \mathcal{I}(\mathbf{r}, \mathbf{n}, t) + \ell \mathbf{n} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} \mathcal{I}(\mathbf{r}, \mathbf{n}, t) = \frac{1}{4\pi} \int p(\mathbf{n}, \mathbf{n}') \mathcal{I}(\mathbf{r}, \mathbf{n}', t) d\Omega' - \mathcal{I}(\mathbf{r}, \mathbf{n}, t).$$

(2.1)

La définition de  $\mathcal{I}(\mathbf{r}, \mathbf{n}, t)$  est la suivante : l'énergie du rayonnement contenue dans un intervalle de fréquences angulaires  $(\omega, \omega + d\omega)$ , transportée pendant l'intervalle de temps  $dt$  à travers une surface  $d\sigma$  centrée au point  $\mathbf{r}$  dans des directions appartenant à un angle solide  $d\Omega$  centré autour de la direction  $\mathbf{n} = (\theta, \phi)$ , est :

$$dE = \mathcal{I}(\mathbf{r}, \mathbf{n}, t) \cos \theta d\omega d\sigma d\Omega dt, \quad (2.2)$$

où  $\theta$  désigne l'angle entre  $\mathbf{n}$  et la normale à l'élément  $d\sigma$  (Fig. 1).

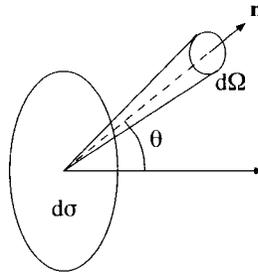


Fig. 1. Géométrie pour la définition de l'intensité spécifique.

Dans l'équation (2.1),  $p(\mathbf{n}, \mathbf{n}') d\Omega' d\Omega$  est la fraction de l'intensité du rayonnement entrant dans un cône d'angle solide  $d\Omega'$  autour de la direction incidente  $\mathbf{n}'$  et sortant dans un cône d'angle solide  $d\Omega$  autour de la direction diffusée  $\mathbf{n}$ . Pour un milieu contenant des diffuseurs à symétrie sphérique,  $p(\mathbf{n}, \mathbf{n}')$  est

<sup>3</sup> L'étude de la diffusion des ondes lumineuses a débuté en astrophysique, dans le but de comprendre comment le rayonnement émis au centre des étoiles est affecté par la traversée d'un nuage interstellaire. C'est dans ce contexte qu'a été introduite et utilisée l'équation de transfert radiatif.

une fonction de  $\mathbf{n}' \cdot \mathbf{n} = \cos \Theta$ , où  $\Theta$  est l'angle de diffusion (angle entre les directions incidente et diffusée). Le temps  $\tau$  est le temps moyen séparant deux événements de diffusion successifs, et la longueur  $\ell$  est le libre parcours moyen correspondant. Ces deux paramètres sont supposés constants.

## 2.2. Évolution des densités locales de rayonnement et de courant

La densité locale de rayonnement  $I(\mathbf{r}, t)$  et la densité locale de courant  $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$  sont définies en termes de l'intensité spécifique par les formules :

$$I(\mathbf{r}, t) = \int \mathcal{I}(\mathbf{r}, \mathbf{n}, t) d\Omega, \quad \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = \frac{\ell}{\tau} \int \mathbf{n} \mathcal{I}(\mathbf{r}, \mathbf{n}, t) d\Omega. \quad (2.3)$$

Pour obtenir l'équation d'évolution de  $I(\mathbf{r}, t)$ , on intègre sur  $d\Omega$  l'équation de transfert radiatif. On obtient ainsi la relation<sup>4</sup> :

$$\frac{\partial I(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = -\frac{1-a}{\tau} I(\mathbf{r}, t). \quad (2.4)$$

Dans la formule (2.4), on a introduit l'albedo (c'est-à-dire la « blancheur ») du diffuseur :

$$a = \frac{1}{4\pi} \int p(\mathbf{n}, \mathbf{n}') d\Omega. \quad (2.5)$$

L'albedo est une quantité inférieure ou égale à 1 selon que la diffusion se fait avec ou sans absorption d'énergie lumineuse. L'équation (2.4) n'est une équation de conservation pour  $I(\mathbf{r}, t)$  que si  $a = 1$  (c'est en effet le cas où il n'y pas d'absorption).

De même, en multipliant les deux membres de l'équation (2.1) par  $\mathbf{n}$  et en intégrant sur  $d\Omega$ , on obtient l'équation d'évolution de  $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$  :

$$\frac{\tau^2}{\ell} \frac{\partial \mathbf{J}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \frac{\tau}{\ell} (1 - \langle \cos \Theta \rangle) \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = -\ell \int \mathbf{n} (\mathbf{n} \cdot \nabla_{\mathbf{r}}) \mathcal{I}(\mathbf{r}, \mathbf{n}, t) d\Omega. \quad (2.6)$$

Dans l'équation (2.6), on a posé :

$$\frac{1}{4\pi} \int p(\mathbf{n}, \mathbf{n}') \mathbf{n} d\Omega = \mathbf{n}' \langle \cos \Theta \rangle, \quad (2.7)$$

où la quantité  $\langle \cos \Theta \rangle$  est définie par :

$$\langle \cos \Theta \rangle = \langle \mathbf{n} \cdot \mathbf{n}' \rangle = \frac{1}{4\pi} \int p(\mathbf{n}, \mathbf{n}') \mathbf{n} \cdot \mathbf{n}' d\Omega. \quad (2.8)$$

<sup>4</sup> Dans la suite, lorsqu'aucune confusion ne sera possible,  $\nabla_{\mathbf{r}}$  sera désigné simplement par  $\nabla$ .

Les équations (2.4) et (2.6) ne constituent pas un système fermé pour  $I(\mathbf{r}, t)$  et  $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$ , puisque le terme  $\int \mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \nabla_{\mathbf{r}}) \mathcal{I}(\mathbf{r}, \mathbf{n}, t) d\Omega$  figurant au second membre de l'équation (2.6) ne peut pas s'exprimer en termes de ces deux seules quantités.

Cependant, lorsque la distribution de l'intensité est presque isotrope, on peut remplacer, dans le terme  $\int \mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \nabla_{\mathbf{r}}) \mathcal{I}(\mathbf{r}, \mathbf{n}, t) d\Omega$ , l'intensité spécifique  $\mathcal{I}(\mathbf{r}, \mathbf{n}, t)$  par  $I(\mathbf{r}, t)/4\pi$ . Cette approximation permet d'obtenir un système d'équations fermées pour  $I(\mathbf{r}, t)$  et  $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$ , l'équation d'évolution (2.6) étant remplacée par l'équation approchée suivante<sup>5</sup> :

$$\frac{\tau^2}{\ell} \frac{\partial \mathbf{J}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \frac{\tau}{\ell} (1 - \langle \cos \Theta \rangle) \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\ell}{3} \nabla I(\mathbf{r}, t). \quad (2.9)$$

### 2.3. Résolution des équations couplées pour $I(\mathbf{r}, t)$ et $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$

On cherche à résoudre le système d'équations couplées (2.4) et (2.9) avec les conditions initiales  $I(\mathbf{r}, t = 0) = I_0 \delta(\mathbf{r})$  et  $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t = 0) = 0$ .

Pour cela, on introduit la quantité  $I(\mathbf{q}, z)$ , définie à partir de  $I(\mathbf{r}, t)$  par les formules (1.2) et (1.3), et la quantité  $\mathbf{J}(\mathbf{q}, z)$ , définie de manière analogue à partir de  $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$ . On peut déduire des équations (2.4) et (2.9) deux équations couplées pour  $I(\mathbf{q}, z)$  et  $\mathbf{J}(\mathbf{q}, z)$  :

$$\begin{cases} -izI(\mathbf{q}, z) + i\mathbf{q} \cdot \mathbf{J}(\mathbf{q}, z) = -\frac{1-a}{\tau} I(\mathbf{q}, z) + I_0 \\ -\frac{\tau^2}{\ell} iz\mathbf{J}(\mathbf{q}, z) + \frac{\tau}{\ell} (1 - \langle \cos \Theta \rangle) \mathbf{J}(\mathbf{q}, z) = -\frac{\ell}{3} i\mathbf{q} I(\mathbf{q}, z). \end{cases} \quad (2.10)$$

Dans la limite « hydrodynamique » des évolutions lentes caractérisée par l'inégalité  $|z|\tau \ll 1$ , on en déduit :

$$\langle \mathbf{J}(\mathbf{q}, z) \rangle \simeq -\frac{\ell^2}{3\tau(1 - \langle \cos \Theta \rangle)} i\mathbf{q} I(\mathbf{q}, z), \quad (2.11)$$

et, par suite :

$$I(\mathbf{q}, z) \simeq \frac{I_0}{-iz + q^2 \frac{\ell^2}{3\tau(1 - \langle \cos \Theta \rangle)} + \frac{1-a}{\tau}}. \quad (2.12)$$

La comparaison de la formule (2.12) avec la formule (1.4) montre que l'intensité  $I(\mathbf{r}, t)$  satisfait dans la limite hydrodynamique à une équation de diffusion avec absorption. On identifie le coefficient de diffusion de l'intensité lumineuse,

$$D = \frac{\ell^2}{3\tau(1 - \langle \cos \Theta \rangle)}, \quad (2.13)$$

<sup>5</sup> L'équation (2.9) s'obtient en écrivant approximativement le terme au second membre de l'équation (2.6) comme  $-(\ell/4\pi) \int \mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \nabla_{\mathbf{r}}) I(\mathbf{r}, t) d\Omega = -(\ell/3) \nabla_{\mathbf{r}} I(\mathbf{r}, t)$ .

ainsi que la longueur d'absorption :

$$L_{\text{abs}} = \ell [3(1-a)(1 - \langle \cos \Theta \rangle)]^{-1/2}. \quad (2.14)$$

On peut écrire le coefficient de diffusion de l'intensité lumineuse sous la forme :

$$D = \frac{1}{3} v \ell_{\text{tr}}, \quad (2.15)$$

où :

$$\ell_{\text{tr}} = \frac{\ell}{1 - \langle \cos \Theta \rangle} \quad (2.16)$$

et :

$$v = \frac{\ell}{\tau} \quad (2.17)$$

sont respectivement le libre parcours moyen de transport et la vitesse de transport.

### 3. Spectroscopie par ondes diffusives

Il s'agit de l'application des ondes diffusives à la mesure optique des propriétés dynamiques de diffuseurs situés dans des matériaux opaques. Beaucoup de fluides rencontrés couramment sont en réalité des suspensions. Lorsque la concentration des particules solides en suspension est élevée et leurs indices de réfraction suffisamment différents de celui du liquide, le milieu apparaît comme opaque à cause de la diffusion forte par ces particules, même si le liquide pur est transparent. Les mesures optiques traditionnelles sont donc très difficiles à effectuer, sauf dans le cas extrêmement dilué.

Une technique de mesure optique introduite en 1988 par plusieurs groupes, notamment celui de D.J. Pine et D.A. Weitz, permet de déterminer les propriétés dynamiques des particules en suspension. À cause de l'agitation thermique des molécules du liquide, les particules en suspension se meuvent comme des particules browniennes. La lumière qu'elles diffusent dépend aléatoirement du temps. L'information dynamique sur la suspension peut être déduite d'une analyse de la fonction de corrélation temporelle de l'intensité de la lumière diffusée. Le caractère diffusif des ondes lumineuses joue un rôle crucial dans l'interprétation des résultats expérimentaux, d'où le nom de *spectroscopie par ondes diffusives* donné à cette technique (DWS : *diffusive wave spectroscopy*).

#### 3.1. Principe de la méthode

Soit  $I(t) = \phi(t)\phi^*(t)$  l'intensité à l'instant  $t$  de la lumière diffusée en un point donné  $\mathbf{r}$ , la source de lumière étant supposée située en  $\mathbf{r} = 0$ . La quantité  $\phi(t)$  est l'amplitude du champ électrique de l'onde. On pose :

$$\frac{\langle I(t)I(0) \rangle}{\langle I \rangle^2} = 1 + g_2(t), \quad (3.1)$$

où le symbole  $\langle \dots \rangle$  désigne la moyenne de configuration sur les positions des diffuseurs. La fonction  $g_2(t)$  est la fonction d'autocorrélation de l'intensité lumineuse. La concentration de diffuseurs étant élevée, on peut écrire approximativement<sup>6</sup> :

$$\langle I(t)I(0) \rangle = \langle \phi(t)\phi^*(t) \rangle \langle \phi(0)\phi^*(0) \rangle + \langle \phi(t)\phi^*(0) \rangle \langle \phi^*(t)\phi(0) \rangle. \quad (3.2)$$

En utilisant la formule (3.2), on obtient pour la fonction d'autocorrélation de l'intensité lumineuse la *formule de Siegert* :

$$g_2(t) = |g_1(t)|^2, \quad g_1(t) = \frac{\langle \phi(t)\phi^*(0) \rangle}{\langle |\phi|^2 \rangle}. \quad (3.3)$$

On pose :

$$\phi(t) = \sum_{n=1}^{\infty} \phi^{(n)}(t), \quad (3.4)$$

où  $\phi^{(n)}(t)$  désigne l'amplitude du champ de l'onde associée aux trajectoires lumineuses dans lesquelles la lumière subit  $n$  diffusions, supposées élastiques, entre la source et le point de mesure. On peut écrire :

$$\phi^{(n)}(t) = \phi^{(n)}(0) \prod_{i=1}^n \exp\{-i\mathbf{q}_i \cdot [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)]\}, \quad (3.5)$$

où les  $\{\mathbf{r}_i(t)\}$  représentent la position des diffuseurs à l'instant  $t$  et les  $\{\mathbf{q}_i\}$  les vecteurs d'onde de diffusion associés. On a :

$$|\mathbf{q}_i| = 2q \sin \frac{\Theta_i}{2}, \quad (3.6)$$

où  $\Theta_i$  est l'angle de diffusion et  $q$  le module du vecteur d'onde de la lumière. De la décomposition (3.4) de  $\phi(t)$  résulte la décomposition suivante de  $g_1(t)$ ,

$$g_1(t) = \sum_{n=1}^{\infty} g_1^{(n)}(t), \quad (3.7)$$

avec, d'après la formule (3.5) :

$$g_1^{(n)}(t) = \frac{\langle |\phi^{(n)}(0)|^2 \rangle}{\langle |\phi|^2 \rangle} \left\langle \prod_{i=1}^n \exp\{-i\mathbf{q}_i \cdot [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)]\} \right\rangle. \quad (3.8)$$

---

<sup>6</sup> Pour justifier la formule (3.2), on suppose que, eu égard à la concentration élevée des diffuseurs, l'amplitude  $\phi(t)$  peut être considérée comme un processus aléatoire gaussien.

La quantité :

$$P(n) = \frac{\langle |\phi^{(n)}(0)|^2 \rangle}{\langle |\phi|^2 \rangle} \quad (3.9)$$

est la probabilité pour qu'une trajectoire se terminant au point de mesure comprenne  $n$  événements de diffusion. Outre  $P(n)$ , qui concerne les propriétés diffusives des ondes lumineuses, l'expression (3.8) de  $g_1^{(n)}(t)$  fait intervenir une moyenne de configuration relative aux particules en suspension. Cette dernière met en jeu, d'une part, une moyenne sur les positions  $\mathbf{r}_i$  des diffuseurs, et, d'autre part, une moyenne sur les directions possibles des vecteurs  $\mathbf{q}_i$ . Ces deux ensembles de variables aléatoires seront, en première approximation, traités comme indépendants.

### 3.2. Moyenne de configuration relative aux particules en suspension

Les diffuseurs étant considérés comme des particules browniennes de coefficient de diffusion  $D_p$ , la distribution de probabilité de  $\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)$  est la loi gaussienne caractéristique de la diffusion :

$$p[\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)] = (4\pi D_p t)^{-3/2} \exp\left(-\frac{|\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2}{4D_p t}\right). \quad (3.10)$$

La moyenne sur les positions des différents diffuseurs une fois effectuée, on obtient, compte tenu de la formule (3.6) :

$$g_1^{(n)}(t) = P(n) \left\langle \prod_{i=1}^n \exp\left(-4D_p q^2 t \sin^2 \frac{\Theta_i}{2}\right) \right\rangle. \quad (3.11)$$

Dans la formule (3.11), il reste à effectuer la moyenne sur les angles de diffusion. On peut poser<sup>7</sup>  $t_0 = (D_p q^2)^{-1}$ . À l'ordre le plus bas en  $t/t_0$ , la moyenne sur les angles de diffusion s'effectue de la façon suivante :

$$\left\langle \prod_{i=1}^n \exp\left(-4D_p q^2 t \sin^2 \frac{\Theta_i}{2}\right) \right\rangle \simeq \exp\left[-2n \frac{t}{t_0} (1 - \langle \cos \Theta_i \rangle)\right]. \quad (3.12)$$

On en déduit, en faisant apparaître le libre parcours moyen  $\ell$  et le libre parcours moyen de transport  $\ell_{tr}$  défini par la formule (2.16) :

$$g_1^{(n)}(t) \simeq P(n) \exp\left(-2n \frac{t}{t_0} \frac{\ell}{\ell_{tr}}\right). \quad (3.13)$$

On a donc :

$$g_1(t) \simeq \sum_{n=1}^{\infty} P(n) \exp\left(-2n \frac{t}{t_0} \frac{\ell}{\ell_{tr}}\right). \quad (3.14)$$

---

<sup>7</sup> Physiquement,  $t_0$  représente le temps nécessaire pour qu'une particule en suspension diffuse sur une longueur de l'ordre de la longueur d'onde de la lumière.

### 3.3. Calcul de $P(n)$

La longueur d'une trajectoire lumineuse comportant  $n$  événements de diffusion est  $n\ell = s$ . On choisit comme variable, au lieu de la variable discrète  $n$ , la variable continue  $s$  de densité de probabilité  $p(s)$ . On a donc :

$$P(n) = p(s) ds, \quad (3.15)$$

et l'on écrit, au lieu de la formule (3.14) :

$$g_1(t) \simeq \int_0^\infty p(s) \exp\left(-2\frac{t}{t_0} \frac{s}{\ell_{\text{tr}}}\right) ds. \quad (3.16)$$

Le calcul détaillé exact de  $p(s)$  est délicat. On peut montrer que cette quantité est dominée par un facteur exponentiel  $\exp(-r^2/4D\tau)$ , dû au caractère diffusif des ondes lumineuses ( $\tau = s/v$  est le temps de transit du photon et  $D = v\ell_{\text{tr}}/3$  le coefficient de diffusion des ondes). La densité  $p(s)$  est de la forme :

$$p(s) = \phi(s) \exp\left(-\frac{3r^2}{4s\ell_{\text{tr}}}\right), \quad (3.17)$$

où  $\phi(s)$  est une fonction décroissant en loi de puissance.

### 3.4. Fonction d'autocorrélation de l'intensité lumineuse

En remplaçant  $p(s)$  par son expression (3.17) dans la formule (3.16) donnant  $g_1(t)$ , on obtient :

$$g_1(t) \simeq \int_0^\infty \phi(s) \exp\left(-\frac{3r^2}{4s\ell_{\text{tr}}}\right) \exp\left(-2\frac{t}{t_0} \frac{s}{\ell_{\text{tr}}}\right) ds. \quad (3.18)$$

On peut déduire de la formule (3.18) le comportement dominant de  $g_1(t)$ . L'argument de l'exponentielle figurant dans l'intégrand a en effet un maximum, situé au point  $s_0$  où la dérivée de l'argument s'annule :

$$\frac{3r^2}{4\ell_{\text{tr}}} \frac{1}{s_0^2} - 2\frac{t}{t_0} \frac{1}{\ell_{\text{tr}}} = 0. \quad (3.19)$$

On a  $s_0 = r(3t_0/8t)^{1/2}$ . Comme ce maximum intervient dans un exposant, c'est sa position qui détermine le comportement de  $g_1(t)$ . On a approximativement :

$$g_1(t) \simeq \exp\left[-\frac{r}{\ell_{\text{tr}}}\left(\frac{6t}{t_0}\right)^{1/2}\right], \quad (3.20)$$

ce qui conduit pour la fonction d'autocorrélation de l'intensité lumineuse au comportement :

$$g_2(t) \simeq \exp\left[-2\frac{r}{\ell_{\text{tr}}}\left(\frac{6t}{t_0}\right)^{1/2}\right]. \quad (3.21)$$

De la mesure de  $g_2(t)$  dans diverses configurations expérimentales, on peut déduire  $\ell_{\text{tr}}$  et  $t_0$ , et donc notamment le coefficient de diffusion  $D_p$  des particules en suspension.

## Bibliographie

S. CHANDRASEKHAR, *Theory of radiative transfer*, Dover, New York, 1970.

A. ISHIMARU, *Wave propagation and scattering in random media*, Vol. 1 : *Single scattering and transport theory*; Vol. 2 : *Multiple scattering and transport theory*, Academic Press, New York, 1978.

PING SHENG, *Introduction to wave scattering, localization and mesoscopic phenomena*, Academic Press, San Diego, 1995.

## Références

D.J. PINE, D.A. WEITZ, P.M. CHAIKIN and E. HERBOLZHEIMER, Diffusive-wave spectroscopy, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1134 (1988).

M.C.W. VAN ROSSUM and TH. M. NIEUWENHUIZEN, Multiple scattering of classical waves: microscopy, mesoscopy and diffusion, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 313 (1999).

# Complément 16.B

## Diffusion de la lumière par un fluide

### 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 » (c'est-à-dire indépendantes du temps) ne peuvent pas exister dans un fluide. La lumière diffusée par les fluctuations de densité dans un fluide présente donc un spectre de fréquences angulaires caractéristique de leur dépendance en temps.

Nous nous proposons ici de montrer comment l'on peut déterminer ce spectre dans le cas d'un fluide *normal*, c'est-à-dire isotrope, formé de molécules à symétrie sphérique, non chargé et non superfluide. On s'intéresse au régime hydrodynamique qui prévaut lorsque le système, après beaucoup de collisions, a atteint un état d'équilibre thermodynamique local. Si  $\omega$  et  $\mathbf{q}$  désignent respectivement une fréquence angulaire et un vecteur d'onde typiques des perturbations imposées au milieu, c'est-à-dire, dans le cas présent, la fréquence angulaire et le vecteur d'onde de la lumière, le régime hydrodynamique est celui des excitations de basse fréquence angulaire et de grande longueur d'onde. Il est caractérisé par les inégalités :

$$\omega\tau \ll 1, \quad q\ell \ll 1, \quad (1.1)$$

où  $\tau$  représente le temps de collision et  $\ell$  le libre parcours moyen<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> Dans un liquide dense, le domaine de validité du régime hydrodynamique est très vaste. En effet, le libre parcours moyen est de l'ordre de la portée des forces intermoléculaires, 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 est comparativement beaucoup plus réduit, puisque  $\ell$  et  $\tau$  y sont beaucoup plus grands que dans un liquide.

Dans le régime hydrodynamique, le fluide est complètement décrit par les valeurs locales des grandeurs thermodynamiques, dont l'évolution est déterminée par les équations hydrodynamiques. Lorsque l'amplitude des fluctuations n'est pas trop importante, les équations hydrodynamiques peuvent être linéarisées.

## 2. Équations hydrodynamiques linéarisées

### 2.1. Équations de conservation

Dans les équations hydrodynamiques interviennent deux sortes de paramètres, d'une part, les dérivées thermodynamiques, et, d'autre part, les coefficients de transport<sup>2</sup>.

On désigne respectivement par  $n(\mathbf{r}, t)$ ,  $\mathbf{g}(\mathbf{r}, t)$  et  $\epsilon(\mathbf{r}, t)$  les densités locales de particules, de quantité de mouvement et d'énergie. Les équations de conservation correspondantes s'écrivent, de manière générale, sous la forme<sup>3</sup> :

$$\begin{cases} \frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \frac{1}{m} \nabla \cdot \mathbf{g}(\mathbf{r}, t) = 0 \\ \frac{\partial \mathbf{g}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \underline{P}(\mathbf{r}, t) = 0 \\ \frac{\partial \epsilon(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_E(\mathbf{r}, t) = 0. \end{cases} \quad (2.1)$$

Dans les équations (2.1),  $\underline{P}(\mathbf{r}, t)$  désigne le tenseur des pressions et  $\mathbf{J}_E(\mathbf{r}, t)$  le flux d'énergie.

### 2.2. Équations constitutives linéarisées

Pour étudier les fluctuations hydrodynamiques, il est nécessaire d'adjoindre aux équations (2.1) des équations constitutives macroscopiques donnant l'expression des flux.

Sous leur forme linéarisée, la densité de quantité de mouvement (proportionnelle au flux de particules), le tenseur des pressions et le flux d'énergie s'écrivent respectivement :

$$\begin{cases} \mathbf{g}(\mathbf{r}, t) = mn\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) \\ \mathcal{P}_{ij}(\mathbf{r}, t) = \delta_{ij}\mathcal{P}(\mathbf{r}, t) - \eta \left( \frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \frac{\partial u_l}{\partial x_l} \right) \\ \mathbf{J}_E(\mathbf{r}, t) = (\epsilon + \mathcal{P})\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) - \kappa \nabla T(\mathbf{r}, t). \end{cases} \quad (2.2)$$

<sup>2</sup> Pour exprimer ceux-ci, il faut mettre en œuvre une théorie microscopique, par exemple, lorsque les écarts à l'équilibre ne sont pas trop importants, la théorie de la réponse linéaire.

<sup>3</sup> On peut indifféremment interpréter les équations (2.1), soit comme les équations d'évolution des quantités physiques concernées, soit comme les équations d'évolution de leurs fluctuations par rapport à leurs valeurs d'équilibre global.

Dans les équations (2.2),  $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$  et  $\mathcal{P}(\mathbf{r}, t)$  sont respectivement la vitesse moyenne locale et la pression locale, tandis que  $\eta$  et  $\kappa$  sont le coefficient de viscosité et la conductivité thermique du fluide. Les quantités  $n$ ,  $\epsilon$  et  $\mathcal{P}$  sont les valeurs à l'équilibre thermodynamique de la densité de particules, de la densité d'énergie et de la pression.

L'ensemble formé par les équations de conservation (2.1) et les équations constitutives linéarisées (2.2) constitue un système fermé<sup>4</sup>. On en déduit les équations hydrodynamiques linéarisées :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \frac{1}{m} \nabla \cdot \mathbf{g}(\mathbf{r}, t) = 0 \\ \frac{\partial \mathbf{g}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \mathcal{P}(\mathbf{r}, t) - \frac{\eta}{3mn} \nabla [\nabla \cdot \mathbf{g}(\mathbf{r}, t)] - \frac{\eta}{mn} \nabla^2 \mathbf{g}(\mathbf{r}, t) = 0 \\ \frac{\partial \epsilon(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \frac{\epsilon + \mathcal{P}}{mn} \nabla \cdot \mathbf{g}(\mathbf{r}, t) - \kappa \nabla^2 T(\mathbf{r}, t) = 0. \end{array} \right. \quad (2.3)$$

Pour simplifier l'étude des fluctuations hydrodynamiques, on élimine 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, que l'on peut résoudre en utilisant la transformation de Fourier-Laplace.

### 3. Fluctuations transverses

On décompose la densité de quantité de mouvement en la somme d'une composante longitudinale et d'une composante transverse,

$$\mathbf{g}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{g}_L(\mathbf{r}, t) + \mathbf{g}_T(\mathbf{r}, t), \quad (3.1)$$

où :

$$\nabla \times \mathbf{g}_L = 0, \quad \nabla \cdot \mathbf{g}_T = 0. \quad (3.2)$$

On introduit la transformée de Fourier spatiale<sup>5</sup>  $\mathbf{g}(\mathbf{q}, t)$  de  $\mathbf{g}(\mathbf{r}, t)$ , définie par :

$$\mathbf{g}(\mathbf{q}, t) = \int \mathbf{g}(\mathbf{r}, t) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}, \quad (3.3)$$

ainsi que les transformées de Fourier  $\mathbf{g}_L(\mathbf{q}, t)$  et  $\mathbf{g}_T(\mathbf{q}, t)$ , définies de manière analogue à partir de  $\mathbf{g}_L(\mathbf{r}, t)$  et  $\mathbf{g}_T(\mathbf{r}, t)$ . Les quantités  $\mathbf{g}_L(\mathbf{q}, t)$  et  $\mathbf{g}_T(\mathbf{q}, t)$  sont respectivement les composantes parallèle et perpendiculaire à  $\mathbf{q}$  de  $\mathbf{g}(\mathbf{q}, t)$ .

<sup>4</sup> Il faut prendre en compte le fait que les diverses variables thermodynamiques ne sont pas indépendantes les unes des autres.

<sup>5</sup> Nous gardons la même notation  $\mathbf{g}(\cdot, t)$  pour la densité de quantité de mouvement  $\mathbf{g}(\mathbf{r}, t)$  et sa transformée de Fourier spatiale  $\mathbf{g}(\mathbf{q}, t)$ .

### 3.1. Évolution de la densité de quantité de mouvement transverse

On vérifie, à partir du système d'équations (2.3), que la composante  $\mathbf{g}_T(\mathbf{r}, t)$  de la densité de quantité de mouvement est découplée des autres variables hydrodynamiques et qu'elle obéit à l'équation d'évolution :

$$\boxed{\frac{\partial \mathbf{g}_T(\mathbf{r}, t)}{\partial t} - \frac{\eta}{mn} \nabla^2 \mathbf{g}_T(\mathbf{r}, t) = 0.} \quad (3.4)$$

Bien que  $\mathbf{g}_T(\mathbf{r}, t)$  ne soit pas, en général, la quantité qui nous intéresse au premier chef<sup>6</sup>, 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 faisant intervenir un *coefficient de diffusion transverse*, lié à la viscosité du fluide et appelé aussi pour cette raison *viscosité cinématique* :

$$\boxed{D_T = \frac{\eta}{mn}.} \quad (3.5)$$

Après transformation de Fourier spatiale, l'équation (3.4) 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) met en évidence le fait que les composantes de Fourier spatiales de grande longueur d'onde de la quantité conservée  $\mathbf{g}_T(\mathbf{r}, t)$  sont des variables lentes.

Un argument physique simple permet de le montrer. Soit une fluctuation de  $\mathbf{g}_T(\mathbf{r}, t)$  de longueur d'onde  $\lambda$ . Pour la faire relaxer, c'est-à-dire disparaître, les molécules du liquide doivent diffuser sur une distance d'ordre  $\lambda$ . 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  $\sim (D_T q^2)^{-1}$ , qui tend donc vers l'infini avec  $\lambda$ . Cette propriété est générale : dans tous les systèmes où existent des variables extensives conservées, les densités locales de ces variables varient lentement aux grandes longueurs d'onde.

---

<sup>6</sup> Toutefois, dans un fluide incompressible, les fluctuations de quantité de mouvement sont purement transverses.

### 3.3. Résolution de l'équation de diffusion

On suppose qu'à l'instant  $t = 0$  une fluctuation  $\mathbf{g}_T(\mathbf{q}, t = 0)$  de la densité de quantité de mouvement transverse existe dans le fluide. On cherche 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 par<sup>7</sup> :

$$\mathbf{g}_T(\mathbf{q}, z) = \int_0^\infty \mathbf{g}_T(\mathbf{q}, t) e^{izt} dt, \quad \Im m z > 0. \quad (3.7)$$

On déduit de l'équation (3.6) l'expression de  $\mathbf{g}_T(\mathbf{q}, z)$  :

$$\mathbf{g}_T(\mathbf{q}, z) = \frac{\mathbf{g}_T(\mathbf{q}, t = 0)}{-iz + D_T q^2}. \quad (3.8)$$

Le processus de diffusion se traduit par l'existence d'un pôle de diffusion de  $\mathbf{g}_T(\mathbf{q}, z)$ , d'affixe  $z_0 = -iD_T q^2$ . On calcule  $\mathbf{g}_T(\mathbf{q}, t)$  en inversant la transformation de Fourier-Laplace :

$$\mathbf{g}_T(\mathbf{q}, t) = \frac{\mathbf{g}_T(\mathbf{q}, t = 0)}{2\pi} \int_C \frac{e^{-izt}}{-iz + D_T q^2} dz. \quad (3.9)$$

Dans l'équation (3.9), le contour d'intégration  $C$  est une parallèle à l'axe des abscisses d'ordonnée strictement positive. En appliquant le théorème des résidus, on obtient<sup>8</sup> :

$$\mathbf{g}_T(\mathbf{q}, t) = \mathbf{g}_T(\mathbf{q}, t = 0) e^{-D_T q^2 t}, \quad t > 0. \quad (3.10)$$

Si la fluctuation initiale est localisée à l'origine, c'est-à-dire si :

$$\mathbf{g}_T(\mathbf{r}, t = 0) = \mathbf{g}_T \delta(\mathbf{r}), \quad (3.11)$$

on a :

$$\mathbf{g}_T(\mathbf{q}, t = 0) = \mathbf{g}_T, \quad (3.12)$$

et, à un instant  $t > 0$  :

$$\mathbf{g}_T(\mathbf{q}, t) = \mathbf{g}_T e^{-D_T q^2 t}. \quad (3.13)$$

On en déduit :

$$\mathbf{g}_T(\mathbf{r}, t) = \mathbf{g}_T (4\pi D_T t)^{-3/2} \exp\left(-\frac{r^2}{4D_T t}\right), \quad t > 0. \quad (3.14)$$

L'étalement est gaussien, ce qui est caractéristique d'un processus de diffusion.

<sup>7</sup> Nous gardons la même notation  $\mathbf{g}(\cdot, \cdot)$  pour  $\mathbf{g}(\mathbf{q}, t)$  et sa transformée de Fourier-Laplace  $\mathbf{g}(\mathbf{q}, z)$ .

<sup>8</sup> On peut aussi résoudre directement l'équation (3.6) et arriver au résultat (3.10) sans passer par la transformation de Fourier-Laplace. Toutefois, c'est cette méthode que nous choisissons d'utiliser, ici comme dans la suite de ce chapitre, en raison du fait qu'elle permet de traiter de façon relativement simple le cas des fluctuations longitudinales où interviennent des variables couplées (voir le paragraphe 4).

## 4. Fluctuations longitudinales

La densité locale de particules, la composante longitudinale de la densité locale de quantité de mouvement, et la densité locale d'énergie obéissent aux équations d'évolution couplées suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \frac{1}{m} \nabla \cdot \mathbf{g}_L(\mathbf{r}, t) = 0 \\ \frac{\partial \mathbf{g}_L(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \mathcal{P}(\mathbf{r}, t) - \frac{\eta}{3mn} \nabla [\nabla \cdot \mathbf{g}_L(\mathbf{r}, t)] - \frac{\eta}{mn} \nabla^2 \mathbf{g}_L(\mathbf{r}, t) = 0 \\ \frac{\partial \epsilon(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \frac{\epsilon + \mathcal{P}}{mn} \nabla \cdot \mathbf{g}_L(\mathbf{r}, t) - \kappa \nabla^2 T(\mathbf{r}, t) = 0. \end{array} \right. \quad (4.1)$$

On choisit ici comme variables thermodynamiques la densité locale de particules et la température locale. Il est possible, après avoir éliminé  $\mathbf{g}_L(\mathbf{r}, t)$  entre les deux premières des équations (4.1), de se ramener à deux équations couplées pour  $n(\mathbf{r}, t)$  et  $T(\mathbf{r}, t)$ .

### 4.1. Les équations couplées pour la densité de particules et la température

Tout d'abord, en prenant le gradient de l'équation d'évolution de  $\mathbf{g}_L(\mathbf{r}, t)$  (seconde des équations (4.1)), et en tenant compte de l'équation d'évolution de  $n(\mathbf{r}, t)$  (première des équations (4.1)), on obtient l'équation :

$$\left( \frac{\partial^2}{\partial t^2} - D_L \frac{\partial}{\partial t} \nabla^2 \right) n(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{m} \nabla^2 \mathcal{P}(\mathbf{r}, t) = 0, \quad (4.2)$$

où la quantité :

$$D_L = \frac{4\eta}{3mn} \quad (4.3)$$

est le coefficient de diffusion longitudinal (ou viscosité cinématique longitudinale). On déduit de l'équation (4.2), après quelques transformations, l'équation suivante :

$$\left[ \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \left( D_L \frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{m} \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial n} \Big|_T \right) \nabla^2 \right] n(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{m} \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T} \Big|_n \nabla^2 T(\mathbf{r}, t). \quad (4.4)$$

Comme précédemment, on considère un milieu infini. On prend la transformée de Fourier spatiale de l'équation (4.4). Après transformation de Fourier-Laplace par rapport au temps, on se ramène à un problème de conditions initiales :

$$\begin{aligned} \left( -z^2 - izD_L q^2 + \frac{c_s^2 q^2}{\gamma} \right) n(\mathbf{q}, z) + \frac{q^2}{m} \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T} \Big|_n T(\mathbf{q}, z) \\ = (-iz + D_L q^2) n(\mathbf{q}, t=0) + \dot{n}(\mathbf{q}, t=0). \end{aligned} \quad (4.5)$$

Dans l'équation (4.5), on a introduit le carré de la vitesse adiabatique du son dans le fluide  $c_s^2 = (\gamma/m)(\partial\mathcal{P}/\partial n)_T$  ( $\gamma$  est le rapport des chaleurs spécifiques à pression constante et à volume constant). *A priori*, le terme de conditions initiales au second membre de l'équation (4.5) fait intervenir à la fois  $n(\mathbf{q}, t = 0)$  et  $\dot{n}(\mathbf{q}, t = 0)$ . 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 purement transverse). L'équation (4.5) s'écrit alors<sup>9</sup> :

$$\left(-z^2 - izD_L q^2 + \frac{c_s^2 q^2}{\gamma}\right)n(\mathbf{q}, z) + \frac{q^2}{m} \frac{\partial\mathcal{P}}{\partial T} \Big|_n T(\mathbf{q}, z) = (-iz + D_L q^2)n(\mathbf{q}, 0).$$

(4.6)

Il faut maintenant prendre en compte l'équation d'évolution de  $\epsilon(\mathbf{r}, t)$ . En éliminant  $\mathbf{g}_L(\mathbf{r}, t)$  entre la première et la troisième des équations (4.1), on obtient l'équation suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[ \epsilon(\mathbf{r}, t) - \frac{\epsilon + \mathcal{P}}{n} n(\mathbf{r}, t) \right] - \kappa \nabla^2 T(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (4.7)$$

En fonction des variables thermodynamiques choisies  $n(\mathbf{r}, t)$  et  $T(\mathbf{r}, t)$ , la densité locale d'énergie thermique  $\epsilon(\mathbf{r}, t) - [(\epsilon + \mathcal{P})/n]n(\mathbf{r}, t)$  s'écrit :

$$\epsilon(\mathbf{r}, t) - \frac{\epsilon + \mathcal{P}}{n} n(\mathbf{r}, t) = \frac{T}{V} \frac{\partial S}{\partial n} \Big|_T n(\mathbf{r}, t) + nc_v T(\mathbf{r}, t), \quad (4.8)$$

où  $c_v$  désigne la chaleur spécifique à volume constant par particule. En reportant l'expression (4.8) de la densité locale d'énergie thermique dans l'équation (4.7), on obtient l'équation :

$$\frac{T}{V} \frac{\partial S}{\partial n} \Big|_T \frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + nc_v \frac{\partial T(\mathbf{r}, t)}{\partial t} - \kappa \nabla^2 T(\mathbf{r}, t) = 0, \quad (4.9)$$

qui s'écrit aussi :

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} - \frac{\kappa}{nc_v} \nabla^2 \right) T(\mathbf{r}, t) + \frac{T}{nc_v V} \frac{\partial S}{\partial n} \Big|_T \frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = 0. \quad (4.10)$$

Posant :

$$a = \frac{\kappa}{nc_v}, \quad (4.11)$$

on obtient, après quelques transformations, l'équation :

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} - a \nabla^2 \right) T(\mathbf{r}, t) + \frac{T}{c_v} \frac{\partial s}{\partial n} \Big|_T \frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = 0, \quad (4.12)$$

<sup>9</sup> En l'absence d'ambiguïté, la quantité  $n(\mathbf{q}, t = 0)$  sera simplement écrite  $n(\mathbf{q}, 0)$ .

dans laquelle  $s = S/N$  désigne l'entropie par particule.

Après transformation de Fourier spatiale et transformation de Fourier-Laplace par rapport au temps, on obtient, à partir de l'équation (4.12), l'équation :

$$(-iz + aq^2)T(\mathbf{q}, z) - iz \frac{T}{c_v} \frac{\partial s}{\partial n} \Big|_T n(\mathbf{q}, z) = \frac{T}{c_v} \frac{\partial s}{\partial n} \Big|_T n(\mathbf{q}, t = 0) + T(\mathbf{q}, t = 0). \quad (4.13)$$

Le terme de conditions initiales au second membre de l'équation (4.13) fait intervenir<sup>10</sup>  $n(\mathbf{q}, t = 0)$  et  $T(\mathbf{q}, t = 0)$ . Il n'y a pas de corrélations instantanées entre les fluctuations de densité et la température. Il n'est donc pas nécessaire, pour calculer le spectre des fluctuations de densité, d'inclure de terme en  $T(\mathbf{q}, 0)$  dans l'expression de  $n(\mathbf{q}, z)$ . Autrement dit, on peut prendre  $T(\mathbf{q}, 0) = 0$ . L'équation (4.13) se réduit ainsi à :

$$(-iz + aq^2)T(\mathbf{q}, z) - iz \frac{T}{c_v} \frac{\partial s}{\partial n} \Big|_T n(\mathbf{q}, z) = \frac{T}{c_v} \frac{\partial s}{\partial n} \Big|_T n(\mathbf{q}, 0). \quad (4.14)$$

#### 4.2. Résolution des équations couplées pour $n(\mathbf{q}, z)$ et $T(\mathbf{q}, z)$

Le système linéaire à résoudre est celui formé par les deux équations couplées (4.6) et (4.14) pour  $n(\mathbf{q}, z)$  et  $T(\mathbf{q}, z)$ . Il s'écrit, sous forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} -z^2 - izD_L q^2 + \frac{c_s^2 q^2}{\gamma} & \frac{q^2}{m} \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T} \Big|_n \\ -iz \frac{T}{c_v} \frac{\partial s}{\partial n} \Big|_T & -iz + aq^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n(\mathbf{q}, z) \\ T(\mathbf{q}, z) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -iz + D_L q^2 \\ \frac{T}{c_v} \frac{\partial s}{\partial n} \Big|_T \end{pmatrix} n(\mathbf{q}, 0). \quad (4.15)$$

Le déterminant de la matrice à inverser est :

$$\text{Dét} = (-iz + aq^2) \left( -z^2 - izD_L q^2 + \frac{c_s^2 q^2}{\gamma} \right) + iz \frac{q^2}{m} \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T} \Big|_n \frac{T}{c_v} \frac{\partial s}{\partial n} \Big|_T. \quad (4.16)$$

De l'identité thermodynamique :

$$-\frac{T}{m c_v} \frac{\partial s}{\partial n} \Big|_T \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T} \Big|_n = \frac{\gamma - 1}{\gamma} c_s^2, \quad (4.17)$$

<sup>10</sup> Lorsqu'il n'y aura pas d'ambiguïté, ces quantités seront désignées par  $n(\mathbf{q}, 0)$  et  $T(\mathbf{q}, 0)$ .

établie en note ci-dessous<sup>11</sup>, on déduit l'expression suivante du déterminant (4.16) :

$$\text{Dét} = i \left[ (z + iaq^2) \left( z^2 + izD_L q^2 - \frac{c_s^2 q^2}{\gamma} \right) - z c_s^2 q^2 \frac{\gamma - 1}{\gamma} \right]. \quad (4.18)$$

La solution du système linéaire (4.15) est, en ce qui concerne la densité de particules représentée ici par  $n(\mathbf{q}, z)$  :

$$n(\mathbf{q}, z) = in(\mathbf{q}, t = 0) \frac{(z + iaq^2)(z + iD_L q^2) - c_s^2 q^2 \frac{\gamma - 1}{\gamma}}{(z + iaq^2) \left( z^2 + izD_L q^2 - \frac{c_s^2 q^2}{\gamma} \right) - z c_s^2 q^2 \frac{\gamma - 1}{\gamma}}. \quad (4.19)$$

### 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, pour déterminer ces pôles, de résoudre l'équation cubique :

$$(z + iaq^2) \left( z^2 + izD_L q^2 - \frac{c_s^2 q^2}{\gamma} \right) - z c_s^2 q^2 \frac{\gamma - 1}{\gamma} = 0, \quad (4.20)$$

ce que nous ferons dans la limite des petits vecteurs d'onde.

<sup>11</sup> En revenant aux expressions  $\gamma = c_p/c_v$  et  $c_s^2 = (\gamma/m)(\partial\mathcal{P}/\partial n)_T$  du rapport des chaleurs spécifiques et du carré de la vitesse du son, on écrit la relation thermodynamique (4.17) sous la forme :

$$c_p - c_v = -T \frac{(\partial s/\partial n)_T (\partial\mathcal{P}/\partial T)_n}{(\partial\mathcal{P}/\partial n)_T},$$

soit encore, en introduisant le volume  $V = nN$  :

$$c_p - c_v = -T \frac{(\partial s/\partial V)_T (\partial\mathcal{P}/\partial T)_V}{(\partial\mathcal{P}/\partial V)_T}.$$

Eu égard à la relation de Maxwell  $(\partial S/\partial V)_T = (\partial\mathcal{P}/\partial T)_V$ , il s'agit, pour établir l'identité (4.17), de démontrer la formule :

$$c_p - c_v = -\frac{T}{N} \frac{[(\partial\mathcal{P}/\partial T)_V]^2}{(\partial\mathcal{P}/\partial V)_T}.$$

La formule précédente peut se réécrire sous la forme :

$$N(c_p - c_v) = \frac{TV\alpha^2}{\chi_T},$$

où  $\alpha = (1/V)(\partial V/\partial T)_P$  est le coefficient de dilatation du fluide à pression constante et  $\chi_T = -(1/V)(\partial V/\partial P)_T$  sa compressibilité isotherme. On reconnaît dans la formule ci-dessus une identité thermodynamique standard.

• Pôles dans le cas découplé

Si la température était découplée de la densité, ce qui se traduirait formellement par  $\gamma = 1$  (voir l'identité (4.17)), l'équation à résoudre pour obtenir les pôles de  $n(\mathbf{q}, z)$  serait simplement :

$$(z + iaq^2)(z^2 + izD_Lq^2 - c_s^2q^2) = 0. \quad (4.21)$$

À l'ordre  $q^2$ , les pôles de  $n(\mathbf{q}, z)$  sont, dans cette approximation de découplage :

$$\begin{cases} z_0^{(0)} = -iaq^2 \\ z_{1,2}^{(0)} = \pm c_s q - \frac{i}{2} D_L q^2. \end{cases} \quad (4.22)$$

Le pôle  $z_0^{(0)}$ , qui a la caractère d'un pôle de diffusion, est dit *pôle de chaleur*. Les pôles  $z_{1,2}^{(0)}$  sont dits *pôles de son*.

• Pôles en couplage faible

En présence d'un faible couplage, le pôle de chaleur  $z_0$  peut être cherché sous la forme  $z_0^{(0)} + \Delta z_0$ . L'équation (4.20) s'écrit alors sous la forme :

$$\Delta z_0 \left[ (z_0^{(0)} + \Delta z_0)^2 + iD_Lq^2(z_0^{(0)} + \Delta z_0) - \frac{c_s^2q^2}{\gamma} \right] = (z_0^{(0)} + \Delta z_0)c_s^2q^2 \frac{\gamma - 1}{\gamma}. \quad (4.23)$$

Il vient, au premier ordre en  $\Delta z_0$  :

$$\Delta z_0 \left[ (z_0^{(0)})^2 + iD_Lq^2z_0^{(0)} - c_s^2q^2 \right] = z_0^{(0)}c_s^2q^2 \frac{\gamma - 1}{\gamma}. \quad (4.24)$$

Dans la limite des petits vecteurs d'onde,  $\Delta z_0$  est d'ordre  $q^2$  :

$$\Delta z_0 = -z_0^{(0)} \frac{\gamma - 1}{\gamma}. \quad (4.25)$$

Le pôle de chaleur déplacé est donc :

$$z_0 = -iaq^2 + iaq^2 \frac{\gamma - 1}{\gamma} = -\frac{ia}{\gamma} q^2 = -iD_{\text{th}}q^2, \quad (4.26)$$

où l'on a introduit le coefficient de diffusion thermique  $D_{\text{th}} = a/\gamma = \kappa/nc_p$  ( $c_p$  est la chaleur spécifique à pression constante par particule). Un calcul analogue peut être effectué pour les pôles de son  $z_{1,2}$ , que l'on cherche sous la forme  $z_{1,2}^{(0)} + \Delta z_{1,2}$ . Dans la limite des petits vecteurs d'onde,  $\Delta z_{1,2}$  est d'ordre  $q^2$  :

$$\Delta z_{1,2} = -\frac{i}{2} a q^2 \frac{\gamma - 1}{\gamma}. \quad (4.27)$$

Les pôles de son déplacés sont donc :

$$z_{1,2} = \pm c_s q - \frac{i}{2} D_L q^2 - \frac{i}{2} a q^2 \frac{\gamma - 1}{\gamma} = \pm c_s q - i \Gamma q^2, \quad (4.28)$$

où :

$$\Gamma = \frac{D_L}{2} + \frac{a}{2} \frac{\gamma - 1}{\gamma} \quad (4.29)$$

est le *coefficient d'atténuation du son*. Les trois pôles,  $z_0$  et  $z_{1,2}$ , sont tous situés dans le demi-plan complexe inférieur.

Revenons à la formule (4.19) pour  $n(\mathbf{q}, z)$ . À l'ordre où l'on a calculé les pôles, on peut écrire le dénominateur sous la forme du produit suivant :

$$(z + i D_{th} q^2)(z - c_s q + i \Gamma q^2)(z + c_s q + i \Gamma q^2). \quad (4.30)$$

En décomposant  $n(\mathbf{q}, z)$  en éléments simples, et en exprimant les résidus à l'ordre le plus bas en  $q$ , on obtient :

$$\frac{n(\mathbf{q}, z)}{n(\mathbf{q}, t=0)} = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{i}{z + i D_{th} q^2} + \frac{i}{2\gamma} \left( \frac{1}{z - c_s q + i \Gamma q^2} + \frac{1}{z + c_s q + i \Gamma q^2} \right). \quad (4.31)$$

En inversant la transformation de Fourier-Laplace, on déduit de la formule (4.31) l'expression de  $n(\mathbf{q}, t)$  :

$$\frac{n(\mathbf{q}, t)}{n(\mathbf{q}, 0)} = \frac{\gamma - 1}{\gamma} e^{-D_{th} q^2 t} + \frac{1}{\gamma} e^{-\Gamma q^2 t} \cos c_s q t, \quad t > 0. \quad (4.32)$$

#### 4.4. Régression des fluctuations de densité

Le pôle de chaleur de  $n(\mathbf{q}, z)$ , donné à l'ordre  $q^2$  par la formule (4.26), est purement imaginaire. Il correspond à une fluctuation qui régresse sans se propager, son temps de vie étant déterminé par le coefficient de diffusion thermique.

Les pôles de son de  $n(\mathbf{q}, z)$ , donnés à l'ordre  $q^2$  par la formule (4.28), possèdent une partie réelle égale à  $\pm c_s q$  et une partie imaginaire proportionnelle au coefficient d'atténuation du son. Ils correspondent à une fluctuation qui se propage dans le fluide à la vitesse du son, et dont l'amplitude 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 (4.29) du coefficient d'atténuation  $\Gamma$ .

## 5. Facteur de structure dynamique

L'intensité de la lumière diffusée est proportionnelle au facteur de structure dynamique  $S(\mathbf{q}, \omega)$ , défini comme la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation  $\langle n(\mathbf{q}, t)n(-\mathbf{q}, 0) \rangle$  :

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \langle n(\mathbf{q}, t)n(-\mathbf{q}, 0) \rangle e^{i\omega t} dt. \quad (5.1)$$

### 5.1. Calcul de $S(\mathbf{q}, \omega)$

Pour  $t > 0$ ,  $n(\mathbf{q}, t)$  est donné par la formule (4.32). On en déduit :

$$\langle n(\mathbf{q}, t)n(-\mathbf{q}, 0) \rangle = \langle n(\mathbf{q}, 0)n(-\mathbf{q}, 0) \rangle \left( \frac{\gamma - 1}{\gamma} e^{-D_{\text{th}}q^2 t} + \frac{1}{\gamma} e^{-\Gamma q^2 t} \cos c_s q t \right). \quad (5.2)$$

Pour obtenir  $\langle n(\mathbf{q}, t)n(-\mathbf{q}, 0) \rangle$  pour  $t < 0$ , on utilise la propriété d'invariance par translation dans le temps :

$$\langle n(\mathbf{q}, t)n(-\mathbf{q}, 0) \rangle = \langle n(\mathbf{q}, 0)n(-\mathbf{q}, -t) \rangle. \quad (5.3)$$

La quantité  $n(-\mathbf{q}, -t)$  s'obtient à partir de la formule (4.32) en y changeant  $\mathbf{q}$  en  $-\mathbf{q}$  et  $t$  en  $-t$  :

$$\frac{n(-\mathbf{q}, -t)}{n(-\mathbf{q}, 0)} = \frac{\gamma - 1}{\gamma} e^{D_{\text{th}}q^2 t} + \frac{1}{\gamma} e^{\Gamma q^2 t} \cos c_s q t. \quad (5.4)$$

Il vient donc, pour  $t < 0$  :

$$\langle n(\mathbf{q}, t)n(-\mathbf{q}, 0) \rangle = \langle n(\mathbf{q}, 0)n(-\mathbf{q}, 0) \rangle \left( \frac{\gamma - 1}{\gamma} e^{D_{\text{th}}q^2 t} + \frac{1}{\gamma} e^{\Gamma q^2 t} \cos c_s q t \right). \quad (5.5)$$

Le facteur de structure dynamique (formule (5.1)) est donné par :

$$S(\mathbf{q}, \omega) = S(\mathbf{q}) 2 \Re \left\{ \int_0^{\infty} \left( \frac{\gamma - 1}{\gamma} e^{-D_{\text{th}}q^2 t} + \frac{1}{\gamma} e^{-\Gamma q^2 t} \cos c_s q t \right) e^{i\omega t} dt \right\}, \quad (5.6)$$

où l'on a posé  $S(\mathbf{q}) = \langle n(\mathbf{q}, 0)n(-\mathbf{q}, 0) \rangle$ . On obtient, l'intégration une fois effectuée :

$$\frac{S(\mathbf{q}, \omega)}{S(\mathbf{q})} = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{2D_{\text{th}}q^2}{\omega^2 + (D_{\text{th}}q^2)^2} + \frac{1}{\gamma} \left[ \frac{\Gamma q^2}{(\omega + c_s q)^2 + (\Gamma q^2)^2} + \frac{\Gamma q^2}{(\omega - c_s q)^2 + (\Gamma q^2)^2} \right]. \quad (5.7)$$

### 5.2. Spectre de la lumière diffusée

Comme le montre la formule (5.7), le spectre des fluctuations de densité d'un fluide normal comprend trois composantes lorentziennes : la raie *Rayleigh*, centrée en  $\omega = 0$  et de largeur  $\sim D_{\text{th}}q^2$ , et les deux raies *Brillouin*, centrées en  $\omega = \pm c_s q$  et de largeur  $\sim \Gamma q^2$ . Les deux composantes centrées en  $\omega = \pm c_s q$  correspondent à des modes qui se propagent (analogues aux modes associés aux phonons acoustiques longitudinaux dans un solide), tandis que la raie centrée en  $\omega = 0$  représente le mode thermique qui régresse sans se propager.

L'intensité intégrée totale de la raie Rayleigh est :

$$\mathcal{I}_R = S(\mathbf{q}) \frac{\gamma - 1}{\gamma} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{2D_{\text{th}}q^2}{\omega^2 + (D_{\text{th}}q^2)^2} d\omega. \quad (5.8)$$

On obtient :

$$\mathcal{I}_R = 2\pi S(\mathbf{q}) \frac{\gamma - 1}{\gamma}. \quad (5.9)$$

L'intensité intégrée de chacune des raies Brillouin est :

$$\mathcal{I}_B = 2\pi S(\mathbf{q}) \frac{1}{2\gamma}. \quad (5.10)$$

On a ainsi l'égalité :

$$\mathcal{I}_R + 2\mathcal{I}_B = 2\pi S(\mathbf{q}). \quad (5.11)$$

Le rapport :

$$\boxed{\frac{\mathcal{I}_R}{2\mathcal{I}_B} = \gamma - 1} \quad (5.12)$$

est appelé *rapport de Landau-Placzek* (L. Landau et G. Placzek, 1934).

Lorsque l'on s'approche du point critique,  $c_p \rightarrow \infty$  et l'intensité diffusée se trouve essentiellement dans la raie Rayleigh, dont la largeur  $\sim D_{\text{th}}q^2$  tend alors vers zéro. Loin du point critique, ce sont en revanche les raies Brillouin qui dominent. À partir de la position et de la largeur des raies Brillouin, on peut mesurer la vitesse et 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.

## Bibliographie

B.J. BERNE and R. PECORA, *Dynamic light scattering. With applications to chemistry, biology, and physics*, Dover Publications, New York, 2000.

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.

P.-G. DE GENNES, *Scaling concepts in polymer physics*, Cornell University Press, Ithaca, 1979.

J.P. HANSEN and I.R. MCDONALD, *Theory of simple liquids*, Academic Press, Londres, 1986.

L. LANDAU and E. LIFCHITZ, *Physique statistique, première partie*, Éditions Mir, Moscou, troisième édition, 1984.

## Références

L.P. KADANOFF and P.C. MARTIN, Hydrodynamic equations and correlation functions, *Ann. Phys.* **24**, 419 (1963).

R.D. MOUNTAIN, Spectral distribution of scattered light in a simple fluid, *Rev. Mod. Phys.* **38**, 205 (1966).



# Index

- absence de convection** ..... 43, 77
- absorption**
  - d'énergie ..... 328
  - *lumineuse* ..... 491
  - de chaleur
    - *due à l'effet Peltier* ..... 68
    - *due à l'effet Thomson* ..... 70
  - optique ..... 394
    - *dans le modèle de Debye* ..... 397
    - *et conductivité électrique* ... 457, 464–466
- addition**
  - de variables aléatoires ..... 7
  - en série de résistances quantiques 470–474
- additivité** ..... voir **extensivité**
- admittance complexe**
  - d'un circuit électrique linéaire ... 292
  - du modèle de Langevin ..... 256, 273
  - *généralisé* ..... 274
- affinités** ..... 31
  - dans un milieu continu ..... 38–39
  - dans un système discret ..... 32–33
- âge** ..... 323, 422
- agitation thermique** ..... 17, 289, 493
- albedo** ..... 491
- amortissement de Landau** ..... 170
- analyse harmonique**
  - des processus stationnaires .... 18–21
  - *gaussiens* ..... 314–315
  - du modèle de Langevin ..... 265–268
  - *généralisé* ..... 275–276
- angle(s)**
  - d'Euler ..... 399
  - de diffusion ..... 120, 490–491
  - de Hall ..... 211
- approximation**
  - de Born . 199–200, 213, 218, 223, 250, 333
  - de champ moyen ..... 103–104
  - de l'onde tournante ..... 437
  - de la masse effective 204, 207, 216, 228
  - de mémoire courte ..... 248–249
  - du temps de relaxation 148–150, 182, 203–204, 217
- autocorrélations** ..... 15
- bain** ..... 255
  - d'oscillateurs ..... 279–281, 436–440
  - de phonons ..... voir d'oscillateurs
- base d'états propres** 85, 245, 368, 418, 465
- bilan** ..... voir **équation de bilan**
- bruit**
  - blanc ..... 24, 267, 292, 296, 318
  - *gaussien* ..... 304–305
  - coloré ..... 267–268, 296
  - Johnson ..... 289
  - Nyquist ..... voir Johnson
  - quantique ..... 286
  - thermique. 17, 267, 289, 291–292, 422
- cellule d'équilibre local** . 34–36, 56, 60
- champ**
  - conjugué ..... 322–323
  - de cavité de Lorentz ..... 392
  - de Hall ..... 210–212
  - de Maxwell ..... 391–393, 395
  - dépolarisant ..... 36, 392
  - local ..... 391–393, 395, 398
  - tournant ..... 405–408, 410–412
- chaos moléculaire** ..... 129
  - . voir **hypothèse** du chaos moléculaire
- coefficient**
  - d'absorption ..... 394, 474
  - *d'un fluide polaire* ..... 397, 401
  - d'atténuation du son ..... 508
  - de diffusion ..... 43
    - *d'un gaz de Lorentz* . 154, 157–159
    - *d'un marcheur au hasard* .... 311
    - *d'un mélange fluide binaire* ... 76
    - *d'une particule brownienne* . 260–262
    - *dans un conducteur à une dimension* ..... 469
    - *de l'intensité lumineuse* .... 488, 492–493
    - *de particules en suspension* . 495–496
    - *dépendant du temps* ..... 285–287

- *longitudinal* ..... 503
- *thermique* ..... 188, 507
- *transverse* ..... 501
- de frottement
  - de l'équation de Langevin... 254
  - de l'oscillateur amorti..... 344, 429–430
  - généralisé..... 274, 424, 430
- de Hall ..... 211
  - d'un métal..... 211–212
  - d'un semiconducteur ..... 212
- de self-diffusion ..... 157
- de Soret ..... 76–77
- de thermodiffusion ..... 76–77
- de viscosité
  - d'un gaz dilué..... 186, 190–193
  - d'une particule brownienne... 261
- Peltier ..... 68, 231–232
- Seebeck..... 66–68, 231–232
- Thomson ..... 70
- coefficients**
  - cinétiques..... 40–41
    - du gaz de Lorentz..... 152–153
    - thermoélectriques ..... 63–64
  - de corrélation ..... 6, 315
  - de transport..... 41–46
    - du gaz de Lorentz..... 153–154
    - thermiques..... 478–486
  - dissipatifs..... voir de transport
  - thermoélectriques ..... 228–232
- cohérence de phase** ..... 460, 471
- cohérences** ..... 86–87
- collisions**
  - binaires..... 114, 119–121
  - élastiques 119, 136, 199–200, 216–219, 231
  - inélastiques ..... 201
  - inverses..... 121
  - quasi-élastiques ..... 224
- comportements anormaux** .... 12–13
- compressibilité**
  - isentropique..... 61
  - isotherme ..... 60–61, 506
- condition de Kubo-Martin-Schwinger** 337, 358
- conductance**
  - d'un système mésoscopique.. 468–470
- conductivité électrique** ..... 42–43
  - d'un gaz d'électrons ..... 204–207
    - dégénéré..... 206, 457–460
    - non dégénéré..... 207
  - d'un gaz de Lorentz ..... 154–157
  - d'un plasma sans collisions .. 164–167
- conductivité thermique**
  - d'un conducteur ..... 66, 229–231
  - d'un fluide ..... 486
  - d'un gaz de Lorentz ..... 154
  - d'un gaz dilué ..... 187
  - d'un mélange fluide binaire..... 76
  - d'un solide isolant ..... 45–46
- continuum**
  - de fréquences angulaires 282–283, 439
  - de pôles ..... 372
- coordonnées généralisées** ..... 80
- corrélations**
  - à longue portée ..... 12
  - croisées ..... 15
  - d'orientation ..... 400
- couple thermoélectrique** ..... 67
- coupure**..... 372
- courant**
  - d'une grandeur extensive... voir flux
  - d'une grandeur extensive
  - de chaleur ..... voir flux de chaleur
  - de particules .. voir flux de particules
  - de probabilité ..... 301
- covariances** ..... 6
- critère**
  - d'équilibre local ..... 35–36, 56, 61
  - de Ioffe-Regel ..... 214, 460
  - de Peierls ..... 213
- crochet de Poisson** .... 83, 89, 384–386
- cycle de Poincaré** ..... 143–144
- décohérence** ..... 279
- dégagement de chaleur**
  - dû à l'effet Peltier..... 68
  - dû à l'effet Thomson ..... 70
- densité**
  - de modes de phonons..... 439–440
  - de probabilité ..... 2–3
    - à un temps ..... 13
    - à deux temps..... 14
    - à  $n$  temps ..... 14
    - à plusieurs variables ..... 4–5
    - conditionnelle ..... 5
    - conjointe ..... 4
    - marginale..... 4
  - de puits ..... 37
  - de source ..... 37
  - des variables extensives..... 31
- densité d'états en énergie** ..... 247
  - d'un gaz d'électrons
    - à une dimension..... 470
    - à trois dimensions .. 45, 205, 468
- densité locale**
  - d'énergie..... 31, 483, 499
    - interne..... 174, 178
    - thermique ..... 484, 504
  - d'entropie..... 34
  - d'une variable conservée ..... 501

- de masse . . . . . 34, 177
- de particules . . . . . 31, 117, 483, 499
- de quantité de mouvement . . . 178, 484, 499
- densité spectrale**
- des fluctuations
  - d'un opérateur . . . . . 332, 423, 425
  - d'un processus stationnaire . . . 21-26
- du bruit thermique . . . 266-267, 291-293
- du couplage avec l'environnement . . . 282-284
  - dans le cas ohmique . . . . . 283-284
- lorentzienne . . . . . 24, 266-267, 315
- dérive-diffusion** . . . . . 309
- dérivée** . . . . . 115, 240, 269
  - hydrodynamique . . . . . 84, 177
  - particulière . . . voir hydrodynamique
- description**
  - à gros grains . . . . . 249
  - d'Einstein-Smoluchowski . . . 261, 269, 304-305, 312
  - d'équilibre
    - global . . . . . 133
    - local . . . . . 133
  - de Boltzmann . . . . . 133
  - eulérienne . . . . . 34, 84
  - lagrangienne . . . . . 84
- développement**
  - de Chapman-Enskog . . . 175, 180-182
  - de Kramers-Moyal . . . . . 298-300
  - de Sommerfeld . . . . . 206, 230
- diagramme Cole-Cole** . . . . . 396, 400-401
- diffusion**
  - d'ondes lumineuses . . . . . 488-496
  - d'une particule brownienne . . . 259-262
    - dans l'espace des vitesses . . . 258-259
  - de la lumière par un fluide . . . . . 424, 498-510
  - élastique . . . . . 199, 231, 360, 460
  - électron-impureté . . . . . 216-223
  - incohérente . . . . . 219
  - inélastique . . . . . 201-202, 223, 330, 333
  - logarithmique . . . . . 287
- diffusivité thermique** . voir **coefficient**
- de diffusion *thermique*
- dissipation** . . . . . 327-328, 416-419
  - ohmique . . . . . 283-284
- distribution**
  - d'équilibre
    - global . . . . . 129-132, 198
    - local . . . . . 129, 132-133, 148-150, 203
  - de Maxwell-Boltzmann . . . 131-132, 168
    - locale . . . . . 132-133, 148-149
  - de probabilité . . . . . voir **densité** de probabilité
  - gaussienne
- à une variable . . . . . 8
- à deux variables . . . . . 9-10
- à  $n$  variables . . . . . 8-9
  - normale . . . . . voir gaussienne
- domaine d'attraction** . . . . . 11-13
- durée d'une collision** 114-115, 125, 137, 213
- dynamique dissipative**
  - d'un oscillateur harmonique . . . 344-348, 433-446
  - d'une particule libre . . . . . 279-287
- écart quadratique moyen** . . . . . 3
  - à l'équilibre
    - de la densité . . . . . 60
    - de la pression . . . . . 61
    - de la température . . . . . 60
    - du volume . . . . . 60
- échelle(s) de temps**
  - à gros grains . . . . . 249
  - . . . . . voir **séparation d'échelles de temps**
- effet**
  - Dufour . . . . . 73, 77
  - Joule . . . . . 65-66, 69-70, 482
  - Peltier . . . . . 68-69, 231-232
  - Seebeck . . . . . 66-67, 231-232
  - Soret . . . . . 73, 76-77
  - Thomson . . . . . 69-70
- effets**
  - de retard . . . . . 273
  - directs . . . . . 40, 46
  - indirects . . . . . 40, 46
  - thermoélectriques . . . 46, 63-71, 228-232
- électron élastiquement lié** . . . . . voir **modèle de Lorentz**
- modèle de Lorentz**
- ensemble**
  - canonique . . . . . 87-88
  - de Gibbs . . . . . 80-81
  - des états . . . . . 2, 243
  - grand canonique . . . . . 88
- entropie**
  - à l'équilibre . . . . . 30, 126, 133
    - d'un gaz parfait classique . . . 132
  - d'équilibre local . . . . . 126, 133
  - de Boltzmann . . . . . 126, 128-129, 133
  - instantanée . . . . . 32
- équation**
  - cinétique . . . . . 125
    - du gaz de Lorentz . . . . . 137-140
  - d'Einstein-Smoluchowski . . . 304-305, 312
  - d'Euler . . . . . 183
  - de bilan global . . . . . 36-37
  - de bilan local . . . . . 36-37
    - de l'énergie interne . . . . . 178-179

- de l'entropie ..... 37-38
  - de la masse ..... 177
  - de la quantité de mouvement . 178
  - de Boltzmann ..... 114-133
    - dans l'approximation du temps de relaxation ..... 149-150, 203-204
    - généralisée à un mélange 124-125
    - linéarisée ..... 204, 457
    - sans collisions ..... 101
  - de Chapman-Kolmogorov . . 238-239, 296-297
  - de continuité ..... 37, 478
    - dans l'espace des vitesses .... 301
    - des amplitudes ..... 471
  - de diffusion ..... 305, 312
    - avec absorption ..... 488
    - de la densité de quantité de mouvement transverse ..... 501
    - thermique ..... 188
  - de Fokker-Planck . . 298, 301-303, 319
  - de la chaleur ..... 187-188
  - de Langevin ..... 254
    - généralisée 273-274, 284, 423-424
    - quantique ..... 286-287
  - de Liouville ..... 82-84, 101
    - pour la fonction de distribution à  $N$  particules ..... 97-99
  - de Liouville-von Neumann 86, 245, 365
  - de Navier-Stokes ..... 188
  - de Smoluchowski ..... voir de Chapman-Kolmogorov
  - de transfert radiatif ..... 490-491
  - de Vlasov .... 103 104, 126, 161-164
  - maîtresse
    - d'un processus markovien 239-242
    - de Pauli ..... 214, 242-245,
    - généralisée ..... 245-248
    - retardée ..... voir généralisée
- équations**
- constitutives ..... 180
    - linéarisées 186-187, 478, 499-500
  - d'état ..... 30-31
    - locales ..... 35
  - de Bloch ..... 404-405
  - de Hamilton ..... 82, 280
    - d'une particule chargée . . 107-109
  - de Maxwell
    - dans le vide en présence de charges et de courants ..... 163
    - dans un milieu matériel . 463-464
  - de transport ..... 148
  - hydrodynamiques ..... 174, 484
    - à l'ordre zéro ..... 183-184
    - au premier ordre ..... 187-188
    - d'un fluide parfait . voir à l'ordre zéro
- linéarisées ..... 484-485, 499-500
  - semi-classiques ..... 197
- équilibre**
- canonique ..... 87-88
  - grand canonique ..... 88
  - local ..... 34-36
- équipartition** ..... 131, 157, 259
- ergodicité** ..... 16-17, 389
- en moyenne ..... 17, 21, 26
- ergodique** ..... voir **ergodicité**
- espace**
- des phases ..... 80-84
  - $-\gamma$  ..... 117
  - $-\mu$  ..... 117-118, 137-138
- espérance mathématique** ..... voir **moyenne**
- étape**
- cinétique ..... 115, 174
  - hydrodynamique ..... 115, 174
- états**
- macroscopiques ..... 80, 85-86
  - microscopiques ..... 80, 85-86
  - purs ..... 85
  - stationnaires hors d'équilibre . . 52-53
- extensivité** ..... 30, 36
- facteur**
- d'échelle ..... 10, 12
  - de Debye-Waller ..... 359-360
  - de structure dynamique ..... 333-335
    - d'un atome dans un potentiel harmonique ..... 358-360
    - d'un atome libre ..... 356-358
    - d'un fluide ..... 509-510
- facteurs**
- de dépolarisation ..... 392
- fluctuation**
- moyenne à l'équilibre ..... voir **écart quadratique moyen** à l'équilibre
- fluctuations**
- à l'équilibre ... 36, 44, 50, 55-61, 481
    - des grandeurs extensives ..... 55
    - des grandeurs intensives ... 55-56
  - hydrodynamiques
    - longitudinales ..... 503-508
    - transverses ..... 500-502
- fluide**
- incompressible ..... 84, 188, 501
  - parfait ..... 175, 183-184
  - polaire ..... 399
- flux** ..... 31
- conducteur ..... 179
  - convectif ..... 74, 177, 179
  - d'énergie ..... 39, 63, 152, 484, 499
    - interne ..... 179

- d'entropie . . . . . 37-39, 64-65
  - d'une grandeur extensive
    - dans un milieu continu . . . . 36-40
    - dans un système discret . . . . 32-34
  - de chaleur . . . . . 64, 68-69, 75-76, 179, 228-229, 483, 485-486
    - à l'ordre zéro . . . . . 182-183
    - au premier ordre . . . . . 185-187
  - de masse . . . . . 177
  - de particules 39, 43, 63, 152, 228, 499
  - diffusif . . . . . 46, 73-77, 483
- fonction**
- aléatoire . . . . . 13, 18, 314
  - caractéristique . . . . . 3-6, 11
  - d'autocorrélation
    - d'un opérateur . . . . . 331, 334-339
    - d'un processus aléatoire 14, 16-17, 24, 314
    - de l'intensité lumineuse 493-494, 496
    - de la densité . . . . . 357-360, 509-510
    - de la force de Langevin . . . . . 255
    - de la vitesse d'une particule brownienne . . . . . 264, 285
    - exponentielle 16, 24, 267, 277, 284
  - de corrélation à l'équilibre . . . . 330-331
    - canonique 331, 371, 419-421, 426
    - classique . . . . . 331, 421
    - symétrique . . . . . 331, 419-421
  - de coupure
    - lorentzienne . . . . . 283, 285
  - de distribution
    - à une particule 100-102, 114-117, 137
    - à  $N$  particules . . . . . 97-99
    - dans l'espace des phases . . . . 80-84
    - des vitesses de Maxwell . . . . . 132
    - réduites . . . . . 99-103
  - de Green retardée . . . . . 323
  - de relaxation . . . . . 364, 378
  - de réponse linéaire
    - dans le cas homogène . . . . . 322-323
    - dans le cas non homogène 328-329
    - de la polarisation . . . . . 351-352, 369-370
    - de la vitesse dans le modèle de Langevin . . . . . 272-273
    - de la vitesse dans le modèle de Langevin généralisé . . . . . 277
    - du déplacement d'un oscillateur harmonique . . . . . 348, 369, 445
    - génératrice des moments . . . . . 4-5
    - spectrale . . . . . 373-375, 381, 457
- fonctionnelle H** . . . . . 126-128, 142-144
- force**
- aléatoire . . . . . voir de Langevin
  - d'oscillateur . . . . . 350, 353-354, 394
  - de frottement visqueux . . . . . 254, 344
  - de Langevin . . . . . 254-256, 274
  - de Lorentz . . . . . 105, 108, 110, 118, 162, 198, 207
  - fluctuante . . . . . voir de Langevin
- forces**
- à longue portée . . . . . 36
  - généralisées . . . . . voir **affinités**
  - mécaniques . . . . . 365
  - thermiques . . . . . 365, 477
- formule**
- d'Einstein . . . . . 50, 57-58
  - de Conwell-Weisskopf . . . . . 221
  - de Drude-Lorentz . . . . . 155, 157, 205
    - généralisée . . . . . 459
  - de Green-Kubo . . . . . 450
    - pour la conductivité thermique 485-486
  - de Kubo
    - pour la fonction de réponse linéaire 367-368, 383, 385
    - pour la permittivité diélectrique 398-399
    - pour la susceptibilité . . . . . 371-372
    - pour la susceptibilité statique 377-378, 386-387
  - de Kubo-Greenwood 453-457, 463-466
  - de Kubo-Nakano . . . . . 450-453, 455, 457, 478-479, 486
  - de Landauer . . . . . 470
  - de Rutherford . . . . . 220
  - de Sackur-Tetrode . . . . . 132
  - de Siegert . . . . . 494
- fréquence angulaire**
- de Debye . . . . . 440
  - de Larmor . . . . . 406
  - de plasma . . . . . 168-169
- front de diffusion** . . . . . 305, 312
- frottement**
- fluide . . . . . 155
  - visqueux . . . . . 254, 344, 369
- gaz**
- classique dilué . . . . . 114-115, 124
  - d'électrons . . . . . 42
    - dégénéré . . . . . 45, 206, 457, 486
    - non dégénéré 44-45, 154, 207, 221
  - de Knudsen . . . . . 35
  - de Lorentz 42, 125, 136-140, 149-159
- géométrie de Landauer** . . . . . 469
- grandeur**
- extensive . . . . . voir **variable** extensive
  - intensive . . . . . voir **variable** intensive

- hamiltonien**  
 – d'interaction électron-phonon . . . . . 223  
 – de Caldeira et Leggett . . . . . 279–280, 436–437  
 – de perturbation  
 – dans le cas homogène . . . . . 322  
 – dans le cas non homogène . . . . . 328  
 – équivalent . . . . . 482–483
- hélixe cyclotron** . . . . . 207–208
- hiérarchie**  
 – BBGKY . . . . . 99–103, 117  
 – de densités de probabilité . . . . . 14
- hydrodynamique non dissipative** 183–184
- hypothèse**  
 – de l'équilibre local . . . . . 34–36  
 – de linéarité . . . . . 40  
 – de régression . . . . . 49–52, 422  
 – des phases aléatoires . . . . . 214, 244  
 – du chaos moléculaire 119, 122, 125, 129
- identité de Glauber** . . . . . 357–358
- impulsions généralisées** . . . . . 80
- indépendance statistique** . . . . . 5–6  
 – de variables gaussiennes non corrélées 9–10  
 – des valeurs d'un processus complètement aléatoire . . . . . 237
- indice de réfraction** . . . . . 393–394
- intégrale de collision**  
 – de l'équation cinétique du gaz de Lorentz . . . . . 139–140  
 – de l'équation de Boltzmann . . . . . 123–125  
 – de l'équation de Boltzmann-Bloch 198–202  
 – électron-impureté . . . . . 199–200, 216–217  
 – électron-phonon . . . . . 223  
 – acoustique . . . . . 224
- intégrales gaussiennes** . . . . . 153, 187, 193
- intensité spécifique** . . . . . 490
- interactions**  
 – coulombiennes . . . . . 106  
 – dans un plasma . . . . . 103, 162  
 – de paire . . . . . 96, 106–107  
 – électron-électron . . . . . 198, 471  
 – électron-phonon . . . . . 201, 223–226, 471
- interférences** . . . . . 219, 488  
 – quantiques . . . . . 214, 460
- invariance**  
 – de jauge  
 – de l'équation de Liouville 104–105, 109–110  
 – par inversion d'espace  
 – dans la relation de l'équilibre  
 détaillé . . . . . 338, 358, 360  
 – de la section efficace . . . . . 121  
 – par renversement du temps . . . . . 382  
 – de l'équation de Vlasov . . . . . 104, 163  
 – de l'équation maîtresse généralisée 246  
 – de la section efficace . . . . . 121  
 – des équations microscopiques . . . . . 47–48, 200, 344  
 – par translation  
 – dans l'espace . . . . . 331, 383  
 – dans le temps voir **stationnarité**
- invariant collisionnel** 130, 148–149, 176, 189–190
- irréversibilité**  
 – de l'équation cinétique du gaz de Lorentz . . . . . 140  
 – de l'équation de Boltzmann 125–126, 129, 142–144  
 – de l'équation maîtresse de Pauli . . . . . 244–245  
 – de la dynamique d'une particule couplée à un bain . . . . . 282, 439
- jauge** . . . . . 107–108
- largeur de raie(s)** . . . . . voir **raie(s)**
- libre parcours moyen** 35–36, 115–116, 159, 174–175, 484, 491, 498  
 – de transport . . . . . 219, 493  
 – élastique . . . . . 214, 460, 471
- limite**  
 – classique  
 – des fonctions de corrélation . . . . . 421  
 – du théorème de fluctuation-dissipation . . . . . 423  
 – de mémoire infiniment courte 284–285  
 – de van Hove . . . . . 249–250  
 – hydrodynamique . . . . . 492  
 – thermodynamique . . . . . 247  
 – visqueuse  
 – d'un oscillateur amorti . . . . . 345–348  
 – de l'équation de Langevin . . . . . 261
- linéarisation**  
 – de l'équation de Boltzmann . . . . . 150, 203–204
- liquides polaires** . . . . . 395–401
- localisation faible** . . . . . 214, 460, 470–474
- loi**  
 – de Bloch-Grüneisen . . . . . 196, 226  
 – de relaxation  
 – de Debye . . . . . 379  
 – de Kohrausch-Williams-Watt 379  
 – de puissance . . . . . 379

- en exponentielle étirée ... voir de Kohlrusch-Williams-Watt
- de Wiedemann-Franz
  - dans un métal ..... 230
  - dans un semiconducteur ..... 231
- loi de probabilité**
  - de Cauchy ..... voir lorentzienne
  - de Lévy ..... 12–13
  - gaussienne ..... voir **distribution gaussienne**
  - large ..... 12–13
  - lorentzienne ..... 3–4, 12
  - normale ..... voir gaussienne
  - stable ..... 10, 12–13
- loi linéaire phénoménologique**
  - d’Ohm ..... 42, 65, 205, 289–290, 463
    - dans un gaz de Lorentz .. 156–157
    - dans un plasma ..... 163
    - en présence de champ magnétique 208
  - de Fick ..... 43
    - dans un conducteur à une dimension ..... 469
    - dans un gaz de Lorentz .. 158–159
  - de Fourier
    - dans un conducteur ..... 66
    - dans un fluide ..... 187
    - dans un solide isolant ..... 45–46
  - de Newton ..... 190–193
- longueur**
  - d’absorption ..... 394, 488, 493
  - d’écran
    - de Debye ..... 106, 221
    - de Thomas-Fermi ..... 106, 222
  - d’onde thermique ..... 114, 121
  - de cohérence ..... 460, 471
  - de localisation ..... 474
- magnétorésistance transverse** 212–213
- marche au hasard** ..... 309–312
  - asymétrique ..... 309
  - symétrique ..... 309
- masse réduite** ..... 119
- matrice**
  - densité ..... 86
  - des coefficients cinétiques 40–41, 47–48
  - des corrélations ..... 15
  - des covariances ..... 6, 9, 315, 317
- mélange**
  - binaire ..... 43, 73
    - dilué ..... 43
  - statistique d’états ..... 84–86
- mémoire**
  - d’un système fini ..... 369
- mesure**
  - de la constante de Boltzmann ... 293
  - du nombre d’Avogadro ..... 253
- méthode**
  - de Kubo indirecte ..... 478–482
  - des déphasages ..... 223
- microréversibilité** ..... 121, 200, 202
- milieux**
  - anisotropes ..... 47
  - isotropes ..... 47
- mobilité de dérive** 44, 206–207, 221–222
  - d’une particule brownienne ..... 257, 261–262
  - du modèle de Drude ..... 155
- modèle**
  - d’Einstein ..... 201–202
  - de Caldeira et Leggett . 279–284, 286, 344, 433, 436–437
  - de Debye
    - de la densité de modes de phonons 440
    - de la relaxation diélectrique . 395–397
  - de Drude ..... 155, 196, 468
    - en champ magnétique transverse 208–209, 213
  - de Langevin ..... 254–256, 272–273
    - généralisé ..... 273–274
    - non retardé .... voir de Langevin
    - simple ..... voir de Langevin
  - de Lorentz ..... 353–354
  - ohmique ..... 283–284
  - semi-classique
    - de la dynamique des électrons de Bloch ..... 196–197
    - de la polarisation électronique 350–351
- modes propres**
  - de l’oscillateur amorti ..... 344–345
  - de l’oscillateur non amorti .. 343–344
- molécules**
  - monoatomiques ..... 119
  - polaires ..... 395
  - rigides ..... 397
- moment dipolaire électrique** 350, 391, 399
- moments** ..... 3, 5–6
  - à un temps ..... 13
  - d’ordre deux ..... 6
  - d’une distribution gaussienne ... 8, 10
  - de la variation de vitesse d’une particule brownienne ..... 298–300
  - de  $\chi''(\omega)/\omega$  ..... 427–430
- mouvement brownien** ..... 17–18, 254
  - dans la limite visqueuse . 261, 304–305
  - dans un potentiel ..... 305–306
  - suramorti voir dans la limite visqueuse

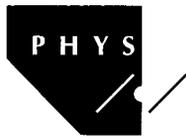
- moyenne** ..... 3
- à un temps ..... 13
    - *d'un processus stationnaire* 20-21
  - à deux temps ..... 14
    - *d'un processus stationnaire* ... 21
  - à  $n$  temps ..... 14
  - d'ensemble ..... 13
  - statistique ..... voir d'ensemble
  - temporelle ..... 16-17
- niveaux de Landau** ..... 207
- nombre de Lorenz**
- dans un métal ..... 230
  - dans un semiconducteur ..... 231
- non-corrélation** ..... 6
- de variables gaussiennes ..... 9
  - des coefficients de Fourier d'un processus stationnaire ..... 21, 315
  - des fluctuations
    - *de  $T$  et de  $V$*  ..... 59-60
    - *de  $\mathcal{P}$  et de  $S$*  ..... 61
- noyau mémoire**
- de l'équation de Langevin généralisée 273-274
  - de l'équation maîtresse généralisée 246
  - du modèle de Caldeira et Leggett 281
  - du modèle ohmique ..... 284
  - retardé ..... 275
- onde**
- de Langmuir .... voir électrostatique
  - de plasma ..... voir électrostatique
  - électrostatique ..... 167-170
- opérateur**
- d'évolution ..... 243, 250, 366
  - de Liouville ..... 365
    - *classique* ..... 83-84
    - *quantique* ..... 86
  - densité ..... 84-88, 364-367
    - *canonique* ..... 87-88
    - *grand canonique* ..... 88
  - de renversement du temps ..... 381
- oscillateur**
- amorti ..... 343-348
  - non amorti ..... 343-344
- paradoxe**
- de la récurrence ..... 143-144
  - de Loschmidt voir du renversement du temps
  - de Zermelo ..... voir de la récurrence
  - du renversement du temps .. 142-143
- paramètre**
- d'impact ..... 120-121, 220
  - de plasma ..... 161
- paroi diatherme** ..... 33
- particule**
- brownienne ..... 254, 268-269
  - ohmique ..... 285-286
  - relative ..... 119
- particules**
- classiques ..... 96, 114, 121, 136
  - en suspension ..... 493-496
  - indiscernables ..... 97, 102, 114
  - marquées ..... 157
  - ponctuelles ... 80-81, 96-97, 106, 114
- permittivité diélectrique**
- d'un conducteur ..... 457, 464-465
  - d'un fluide polaire
    - *dans le modèle de Debye*. 395-396
    - *dans un modèle microscopique* 397-401
  - d'un plasma ..... 164-167
- phénomènes dissipatifs** ..... 37-38
- phonons** ..... 45-46, 66, 231, 404, 436, 439-440
- acoustiques ..... 223-225
- plasma** ..... 103, 126, 161-170
- à une composante ..... 164
  - à deux composantes ..... 161
  - faiblement couplé ..... 161
  - maxwellien ..... 168-170
  - sans collisions ..... 161-162
- plateau de Debye** ..... 397
- point de vue**
- de Heisenberg ..... 90-92, 295
  - de Schrödinger ..... 90-92, 295, 364
- polarisabilité** ..... 393
- dans le modèle de Debye ..... 395
- polarisation**
- électronique ..... 350-354, 394
  - ionique ..... 394
  - orientationnelle ..... 394-401
- pôles**
- de chaleur ..... 507-508
  - de diffusion ..... 489, 502, 507
  - de la susceptibilité généralisée ... 372
    - *d'un oscillateur amorti* ..... 346
  - de son ..... 507-508
- populations** ..... 86 87
- positivité**
- de l'opérateur densité ..... 86
  - de la fonction de distribution dans l'espace des phases ..... 81
  - de la production d'entropie 38, 53, 133
  - de la puissance moyenne dissipée 328, 425
  - de la source d'entropie ..... 38, 41
    - *liée à la thermodiffusion* ..... 77

- liée aux effets thermoélectriques 71
- de  $\omega\chi''(\omega)$  . . . . . voir de la puissance moyenne dissipée
- potentiel**
  - coulombien écranté. 106, 220–221, 225
  - de Lennard-Jones . . . . . 107
  - de sphères dures . . . . . 107
- potentiel chimique** . . . . . 31
  - d'un mélange binaire . . . . . 75
  - local . . . . . 63
- potentiel électrochimique** . . . . . 42
  - local . . . . . 63, 228
- pouvoir thermoélectrique** . . . . . voir coefficient Seebeck
- principe**
  - de causalité . . . . . 323, 326, 329
  - de Curie . . . . . 46–47
  - de maximum de l'entropie . . 30, 56–57
  - de symétrie . . . . . voir de Curie
- probabilité**
  - conditionnelle
    - d'un processus gaussien stationnaire . . . . . 315–317
    - élémentaire . . . . . 236
  - d'une petite fluctuation . . . . . 57–61
    - en variables  $V$  et  $T$  . . . . . 59–60
    - en variables  $\mathcal{P}$  et  $S$  . . . . . 61
  - de transition
    - d'un processus de Markov . . . . . 238
    - d'une marche au hasard . . . . . 310
    - du processus d'Ornstein-Uhlenbeck 298–299, 319
- processus**
  - aléatoires . . . . . 13–26
    - à plusieurs composantes . . . . . 15
    - complexes . . . . . 15
    - gaussiens . . . . . 15, 314–315
    - gaussiens et markoviens . . 315–318
    - stationnaires . . . . . 16
  - complètement aléatoires . . . . . 237
  - d'Ornstein-Uhlenbeck . . 262, 318–319
  - de collision . . . . . 216–226
    - électron-impureté . . . . . 216–223
    - électron-phonon . . . . . 223–226
  - de Markov . . . . . 236–239
  - de Wiener . . . . . 261, 304–305
  - stochastiques . . . . . voir aléatoires
- production d'entropie**
  - dans un milieu continu . . 37–38, 52–53
  - dans un système discret . . . . . 33–34
  - due à la conduction de la chaleur 483
  - liée à l'effet Joule . . . . . 66, 482
- projection**
  - d'un processus de Markov . . . . . 306
- puissance**
  - Joule dissipée . . . . . 65
  - moyenne dissipée . . . . . 327–328, 346, 416–419
    - Thomson . . . . . 69–70
- pulsation cyclotron** . . . . . 207
- raie(s)**
  - Brillouin . . . . . 510
  - de résonance magnétique . . . . . 408
  - Rayleigh . . . . . 510
- rapport**
  - de Landau-Placzek . . . . . 510
  - gyromagnétique . . . . . 403
  - signal sur bruit . . . . . 292
- régime**
  - balistique . . . . . 174
  - de champ magnétique
    - faible . . . . . 208
    - fort . . . . . 208
  - de Knudsen . . . . . voir balistique
  - hydrodynamique . . . 174–175, 484, 498
  - semi-classique . . . . . 208
- règle**
  - d'or de Fermi . . . . . 200, 213, 244, 334, 418–419
  - de Bayes . . . . . 5, 236
  - de Linde . . . . . 223
- règle(s) de somme** . . . . . 427–430
  - de Thomas-Reiche-Kuhn . . . . . voir des forces d'oscillateur
  - des forces d'oscillateur . . . . . 354, 429
  - $-f$  . . . . . 428–429
  - thermodynamique . . 426, 428–429, 481
- régression des fluctuations** . . . . . 51–52
  - de densité . . . . . 508
  - de vitesse . . . . . 264–265
- relation**
  - d'Einstein . . . . . 44–45, 159, 261–262, 481–482
  - de Clausius-Mossotti . . . . . 393
    - dans un liquide peu dense . . . . . 395
  - de Gibbs . . . . . 31, 55
    - locale . . . . . 35
  - de Gibbs-Duhem . . . . . 74
  - de Gibbs-Helmholtz . . . . . 74
  - de l'équilibre détaillé . . . . . 202–203, 338–339, 358, 360
  - de Lorentz . . . . . 392–393
- relations**
  - d'Onsager . . . . . 48–49, 382–383
    - pour la thermodiffusion . . . . . 76
    - pour les coefficients cinétiques du gaz de Lorentz . . . . . 153
    - pour les effets thermoélectriques 63–64, 68, 229
  - d'Onsager-Casimir . . . . . 49, 382

- dans un système en rotation . . . . . 49
- en présence de champ magnétique 49, 382
- de Kelvin . . . . . 68, 70, 232
- de Kramers-Kronig . . . . . 326-327, 330, 340-341
- de Maxwell . . . . . 59, 61, 506
- de réciprocité . . . . . voir d'Onsager ou d'Onsager-Casimir
- relaxation diélectrique**
  - dans le modèle de Debye . . . . . 395-397
  - dans un modèle microscopique 397-401
- renversement du temps** . 48, 381-382, 424, 457
  - dans l'équation de Boltzmann 125-126, 142-143
  - dans l'équation de Vlasov . . . . . 104
  - dans l'équation maîtresse
    - de Pauli . . . . . 248
    - généralisée . . . . . 246
- réponse**
  - des flux aux affinités . . . . . 31
  - en phase . . . . . 324
  - en quadrature . . . . . 324
  - impulsionnelle . . . . . 323
  - linéaire . . . . . 40-41, 367-371
    - classique . . . . . 384-386
- représentation**
  - d'interaction . . . . . 243, 367-368
  - de Heisenberg . voir **point de vue** de Heisenberg
  - de Schrödinger voir **point de vue** de Schrödinger
  - spectrale de  $\chi(z)$  . . . . . 325-326, 330, 373-374, 427
- résistivité**
  - d'un conducteur à une dimension 470
  - des métaux . . . . . 226
  - résiduelle . . . . . 222-223
- résonance**
  - d'un oscillateur couplé à un bain 443-444
  - de plasma . . . . . 170
  - magnétique . . . . . 403-412
- réversibilité** . . . . . voir **invariance** par renversement du temps
- section efficace** . . . . . 120-121, 174-175
  - pour la collision inverse . . . . . 121
  - pour les collisions électron-impureté 218-223
- séparation d'échelles de temps**
  - concernant l'équation de Boltzmann 115, 125, 213
  - concernant l'équation maîtresse . 241-242, 248-249
- concernant le modèle de Langevin 268-269
- entre variables microscopiques et variables lentes . . . . . 32
- série de Fourier**
  - d'un processus stationnaire . . . . . 19-20
- signature**
  - d'un opérateur . . . . . 381-382
  - d'une grandeur extensive . . . . . 48-49
- soluté** . . . . . 43
- solutions normales**
  - de l'équation de Boltzmann . 175, 180
- solvant** . . . . . 43
- source d'entropie** . 37-40, 129, 482-483
  - en régime linéaire . . . . . 41
  - liée à l'effet Joule . . . . . 65
  - liée à la conduction de la chaleur . 483
  - liée à la thermodiffusion . . . 74-75, 77
  - liée aux effets thermoélectriques 63-64, 70-71
- spectre**
  - de bruit . voir **densité spectrale** des fluctuations
  - de la lumière diffusée par un fluide 424, 510
  - de puissance . . . . . voir de bruit
- spectroscopie par ondes diffusives** 493-496
- stabilité**
  - d'un état stationnaire . . . . . 71
  - d'un système dissipatif . . . . . 425, 441
  - d'une distribution de probabilité . voir **loi de probabilité** stable
- stationnarité**
  - d'un processus aléatoire . . . . . 16, 20-21
  - des fonctions de corrélation à l'équilibre 335, 380
  - des fonctions de réponse linéaire . 380
- superopérateur** . . . . . 86
- susceptibilité**
  - d'un oscillateur
    - amorti . . . . . 346-348, 429
    - non amorti . . . . . 372
  - dans le cas homogène . . . . . 323-326
  - dans le cas non homogène . . . 329-330
  - électrique . . . . . 465
    - du modèle de Lorentz . . . . . 353
    - semi-classique . . . . . 352, 429
  - isotherme . . . . . 387-389, 426
  - magnétique
    - transverse . . . . . 406-407
  - statique . 377-378, 386-389, 425-426, 481
- symétries**
  - des fonctions de corrélation . 380-383

- des fonctions de réponse . . . . 380–383
- systèmes**
  - complexes . . . . . 379
  - dissipatifs . . . . . 425
  - fermés . . . . . 57, 87
  - isolés . . . . . 30, 57
  - mésoscopiques . . . . 214, 460, 463, 468
  - ouverts . . . . . 57, 88
- taux de transition**
  - d'un processus de Markov . . . 240–241
  - de l'équation maîtresse de Pauli. 244, 248
  - entre états de Bloch . . . . 200, 216, 218
- température**
  - de cross-over classique-quantique 286–287
  - de Debye . . . . . 226
  - de Fermi . . . . . 45, 106, 161, 222
- temps**
  - de collision . . . . 114, 159, 174–175, 213, 484, 498
  - de corrélation
    - d'un processus aléatoire . . . . 16
    - de la force de Langevin . . . . 255, 267–269, 272, 296
    - du déplacement d'un oscillateur amorti . . . . . 446
  - de récurrence . . . . . 143–144
  - de relaxation
    - au niveau de Fermi 206, 222, 226, 459, 468
    - de Debye . . . . . 379, 395
    - de la vitesse d'une particule brownienne . . . . . 257, 268
    - électron-impureté . . . . 216–223, 459
    - électron-phonon acoustique . . 224–225
    - moyen . . . . . 205–207
    - longitudinal . . . . . 404–405
    - transverse . . . . . 404–405
    - vers un équilibre local 115, 149, 174
  - de transit du photon . . . . . 496
- tenseur**
  - de conductivité électrique 42, 157, 205, 450–453, 455–457, 478–482
    - d'un plasma sans collisions . 164–167
    - en champ magnétique transverse 208–213
  - de conductivité thermique
    - d'un fluide . . . . . 485–486
    - d'un solide isolant . . . . . 45–46
  - de diffusion . . . . . 43, 159, 478–482
  - de masse effective . . . . . 204, 216, 228
  - de permittivité diélectrique
    - d'un conducteur . . . . . 463–464
    - d'un plasma sans collisions . 163–167
  - de résistivité en champ magnétique transverse . . . . . 208–213
  - de susceptibilité électrique . . . . 465
  - des pressions . . . . . 178, 191, 499
    - à l'ordre zéro . . . . . 182–183
    - au premier ordre . . . . . 185–186
- terme**
  - d'entraînement . . . . . 101
  - de collision . . . . . 118, 138
    - entrant . . . . . 118, 122–123, 139
    - sortant . . . . . 118, 122, 138
  - de dérive . . . . . 101
- théorème**
  - d'Abel . . . . . 387
  - de Cauchy . . . . . 338, 340
  - de Doob . . . . . 317–319
  - de fluctuation-dissipation 52, 421–424
    - premier théorème . . . . 262, 265, 275, 424
    - second théorème 259, 276, 291, 424
  - de la limite centrale . . . . . 10–13
  - de Nyquist . . . . . 289–293, 422
  - de récurrence . . . . . 143–144
  - de régression . . . . . 264–265
  - de Wiener-Khinchine . . . . . 21–26
    - appliqué au mouvement brownien 266–267, 275–276, 285
    - généralisé à une observable . 332, 425
  - du minimum de la production d'entropie . . . . . 52–53, 70–71
  - général de bilan . . . . . 176–177
  - -H . . . . . 126–129, 142–144
- thermalisation** . . . . . 149, 302
- thermocouple** . . . . . voir couple
- thermoélectrique**
- thermodiffusion** . . . . . 46, 73–77
- transformée de Fourier**
  - au sens des distributions . . . . 282, 324
  - d'un processus stationnaire . . . . 19
- transformation**
  - de Fourier-Laplace . . . . . 265, 488, 502
    - inverse . . . . . 489, 502
  - de Fourier unilatérale . . . . . voir de Fourier-Laplace
  - de Hilbert . . . . . 327
    - inverse . . . . . 327
- transport diffusif de la lumière** . 488–489
- valeur principale** . . . . . 168, 282, 327

- variable d'échelle** ..... 474
- variables**
  - aléatoires ..... 2-13
    - à *plusieurs composantes* ..... 4-6
    - *centrées* ..... 3
    - *complexes* ..... 6
    - *gaussiennes* ..... 8-10
  - d'état ..... 52-53
  - extensives ..... 30, 36-38
    - *conservées* ..... 30, 37, 501
  - hydrodynamiques ..... 133
  - intensives ..... 31, 41
    - *locales* ..... 35
  - lentes ..... 31-32, 501
  - macroscopiques ..... 18, 81, 89-92
  - microscopiques ..... 32, 81
  - stochastiques ..... voir aléatoires
- variance** ..... 3
- vecteur d'onde**
  - de Debye ..... 226
  - de Fermi... 45, 214, 226, 458, 467-468
- verres**
  - de spin ..... 323, 379, 422
  - structuraux ..... 323, 379, 422
- vieillessement** ..... 323, 422
- viscosité cinématique** ..... 501
  - *longitudinale* ..... 503
- vitesse**
  - de Fermi ..... 469
  - de transport ..... 493
  - du son ..... 184, 225, 504
  - moyenne locale ..... 117
  - quadratique moyenne ..... 159, 174



# Phy h

# que e

Alors que les systèmes à l'équilibre sont traités d'une façon unifiée par le formalisme de la fonction de partition, la physique statistique des systèmes hors d'équilibre couvre une grande variété de situations qui sont souvent sans lien apparent. L'originalité de cet ouvrage est de proposer un point de vue unifié pour l'ensemble des systèmes proches de l'équilibre : il dégage la profonde unité des lois qui les régissent et rassemble un grand nombre de résultats usuellement dispersés dans la littérature.

Le lecteur trouvera dans ce livre un exposé pédagogique des résultats fondamentaux : origines physiques de l'irréversibilité, théorème de fluctuation-dissipation, équation de Boltzmann, réponse linéaire, relations d'Onsager, phénomènes de transport, équations de Langevin et de Fokker-Planck. L'organisation de cet ouvrage en fait aussi bien un manuel d'enseignement pour les phénomènes irréversibles qu'un livre de référence pour les chercheurs grâce à son caractère exhaustif.

Issu d'un cours donné pendant de nombreuses années au DEA de Physique des solides de la région parisienne, ce livre s'adresse à un vaste public d'étudiants de master de physique et de chimie, et d'élèves des écoles d'ingénieurs. Il intéressera également les chercheurs dans des domaines aussi variés que la physique des solides, la mécanique des fluides, la physique des plasmas ou la mécanique céleste.

**Noëlle POTTIER** est professeur à l'Université Paris Diderot-Paris 7.

Série Physique dirigée par Michel LE BELLAC

## SAVOIRS ACTUELS

Collection dirigée par Michèle LEDUC

**CNRS ÉDITIONS**

[www.cnrseditions.fr](http://www.cnrseditions.fr)

 **EDP  
SCIENCES**

[www.edpsciences.com](http://www.edpsciences.com)



9 782868 839343

ISBN 978-2-86883-934-3

ISBN 978-2-271-06548-3



Noëlle POTTIER

## Physique statistique hors d'équilibre

Alors que les systèmes à l'équilibre sont traités d'une façon unifiée par le formalisme de la fonction de partition, la physique statistique des systèmes hors d'équilibre couvre une grande variété de situations qui sont souvent sans lien apparent. L'originalité de cet ouvrage est de proposer un point de vue unifié pour l'ensemble des systèmes proches de l'équilibre : il dégage la profonde unité des lois qui les régissent et rassemble un grand nombre de résultats usuellement dispersés dans la littérature.

Le lecteur trouvera dans ce livre un exposé pédagogique des résultats fondamentaux : origines physiques de l'irréversibilité, théorème de fluctuation-dissipation, équation de Boltzmann, réponse linéaire, relations d'Onsager, phénomènes de transport, équations de Langevin et de Fokker-Planck. L'organisation de cet ouvrage en fait aussi bien un manuel d'enseignement pour les phénomènes irréversibles qu'un livre de référence pour les chercheurs grâce à son caractère exhaustif.

Issu d'un cours donné pendant de nombreuses années au DEA de Physique des solides de la région parisienne, ce livre s'adresse à un vaste public d'étudiants de master de physique et de chimie, et d'élèves des écoles d'ingénieurs. Il intéressera également les chercheurs dans des domaines aussi variés que la physique des solides, la mécanique des fluides, la physique des plasmas ou la mécanique céleste.

Noëlle POTTIER est professeur à l'Université Paris Diderot-Paris 7.

Série Physique dirigée par Michel LE BELLAC

**SAVOIRS ACTUELS**

Collection dirigée par Michèle LEDUC

CNRS ÉDITIONS

www.cnrseditions.fr

 EDP  
SCIENCES

www.edpsciences.com

Ces ouvrages, écrits par des chercheurs, reflètent des enseignements dispensés dans le cadre de la formation à la recherche. Ils s'adressent donc aux étudiants avancés, aux chercheurs désireux de perfectionner leurs connaissances ainsi qu'à tout lecteur passionné par la science contemporaine.



9 782868 839343  
ISBN 978-2-86883-934-3  
ISBN 978-2-271-06548-3

© CNRS ÉDITIONS - EDP Sciences 2007

49 €