DEA DE PHYSIQUE DES SOLIDES

Physique statistique hors d'équilibre : équation de Boltzmann, réponse linéaire

Noëlle Pottier

Notes de cours 1997–1998

Physique statistique hors d'équilibre : équation de Boltzmann, réponse linéaire.

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

5. Les effets thermoélectriques

6. Description statistique des systèmes physiques classiques et quantiques

7. Les fonctions de distribution d'un gaz classique dilué et leur évolution

8. L'équation de Boltzmann

9. État d'équilibre d'un gaz dilué

10. Calcul des coefficients de transport à l'aide de l'équation de Boltzmann

11. Les lois de conservation de l'hydrodynamique

12. Phénomènes de transport dans les solides (1)

13. Phénomènes de transport dans les solides (2)

14. Processus de diffusion des électrons

1. Variables aléatoires. Théorème de la limite centrale

1. Définition des variables aléatoires

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

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

Dans le cas réel unidimensionnel, la distribution de probabilité d'une variable aléatoire X est donnée par une fonction $p(x)$ non négative[2]

$$p(x) \geq 0, \tag{1.1}$$

et normalisée, c'est-à-dire telle que

$$\int p(x)\,dx = 1, \tag{1.2}$$

où l'intégrale s'étend sur l'ensemble des valeurs possibles. La probabilité pour que la variable aléatoire X prenne une valeur comprise entre x et $x + dx$ est égale à $p(x)\,dx$. La fonction $p(x)$ caractérisant la distribution de probabilité est généralement appelée *densité de probabilité*[3]. Il convient de noter qu'en physique une densité de probabilité est en général une quantité dimensionnée : ses dimensions sont inverses de celles de la grandeur X.

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

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

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

Le cas d'une variable pouvant prendre des valeurs discrètes peut se traiter de la même manière en introduisant des fonctions delta dans la densité de probabilité. Par exemple, si une variable aléatoire prend les valeurs discrètes $x_1, x_2, \ldots$ avec les probabilités $p_1, p_2, \ldots,$ on peut formellement la décrire comme une variable aléatoire continue avec la densité de probabilité

$$p(x) = \sum_i p_i\, \delta(x - x_i), \qquad (p_i \geq 0, \qquad \sum_i p_i = 1). \tag{1.3}$$

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

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

2. Moments et fonction caractéristique

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

$$\langle f(X) \rangle = \int f(x)\, p(x)\, dx, \tag{2.1}$$

à condition que l'intégrale existe.

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

$$\sigma^2 = \langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle = \mu_2 - \mu_1^2 \tag{2.2}$$

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

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

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

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

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

$$G(k) = \langle e^{ikX} \rangle = \int e^{ikx}\, p(x)\, dx. \tag{2.4}$$

Elle existe pour tout k réel et possède les propriétés :

$$G(0) = 1, \qquad |G(k)| \leq 1. \tag{2.5}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

3. Distributions à plusieurs variables

3.1. Définition

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

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

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

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

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

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

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

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

C'est la *règle de Bayes*.

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

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

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

3.2. Les moments d'une distribution à plusieurs variables

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

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

La fonction caractéristique est une fonction de n variables définie par

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

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

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

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

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

et, de même, tous les moments se factorisent :

$$\langle X_1^{m_1} X_2^{m_2} \ldots X_n^{m_n} \rangle = \langle X_1^{m_1} \ldots X_s^{m_s} \rangle\, \langle X_{s+1}^{m_{s+1}} \ldots X_n^{m_n} \rangle. \tag{3.8}$$

3.3. Les moments d'ordre deux

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

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

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

$$|\nu_{ij}|^2 \leq \sigma_i^2 \sigma_j^2, \tag{3.10}$$

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

Les quantités normalisées

$$\rho_{ij} = \frac{\nu_{ij}}{\sigma_i \sigma_j} = \frac{\langle X_i X_j \rangle - \langle X_i \rangle \langle X_j \rangle}{\sigma_i \sigma_j} \tag{3.11}$$

sont appelées *coefficients de corrélation*. Ces coefficients sont compris entre -1 et $+1$.

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

4. Variables aléatoires complexes

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

$$\int p_Z(z)\, d^2z = 1, \qquad d^2z = dx\, dy. \tag{4.1}$$

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

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

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

5. Addition de variables aléatoires

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

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

L'expression ci-dessus peut se réécrire sous la forme

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

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

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

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

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

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

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

Au sujet des deux premiers moments, on a les règles suivantes. Tout d'abord on a toujours :

$$\langle Y \rangle = \langle X_1 \rangle + \langle X_2 \rangle. \tag{5.5}$$

La moyenne d'une somme est donc la somme des moyennes, que les variables X_1 et X_2 soient corrélées ou non. Ensuite, si X_1 et X_2 ne sont pas corrélées, la variance de leur somme est égale à la somme de leurs variances :

$$\sigma_Y^2 = \sigma_{X_1}^2 + \sigma_{X_2}^2. \tag{5.6}$$

6. Distributions gaussiennes

6.1. Distribution gaussienne à une variable

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

$$p(x) = Ce^{-\frac{1}{2}Ax^2 - Bx}, \qquad -\infty < x < \infty. \tag{6.1}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

6.2. Distribution gaussienne à n variables

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

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

où $||A_{ij}||$ est une matrice symétrique de dimensions $n \times n$ définie positive, soit, en notation vectorielle,

$$p(\boldsymbol{x}) = C \exp(-\frac{1}{2}\boldsymbol{x}.||A_{ij}||.\boldsymbol{x} - \boldsymbol{B}.\boldsymbol{x}). \tag{6.6}$$

On peut obtenir la constante de normalisation C en passant aux variables dans lesquelles la matrice $||A_{ij}||$ est diagonale. On obtient ainsi

$$C = (2\pi)^{-n/2}(\text{Dét}||A_{ij}||)^{1/2}\exp(-\frac{1}{2}\boldsymbol{B}.||M_{ij}||.\boldsymbol{B}), \tag{6.7}$$

où $||M_{ij}|| = ||A_{ij}||^{-1}$ est la matrice inverse de la matrice $||A_{ij}||$. La fonction caractéristique correspondante est

$$G(\boldsymbol{k}) = \exp(-\frac{1}{2}\boldsymbol{k}.||M_{ij}||.\boldsymbol{k} - i\boldsymbol{k}.||M_{ij}||.\boldsymbol{B}). \tag{6.8}$$

En développant en puissances de $\boldsymbol{k}$, on obtient

$$\langle X_i \rangle = -\sum_j M_{ij}B_j \tag{6.9}$$

et

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

La matrice des covariances d'une distribution gaussienne est $||M_{ij}|| = ||A_{ij}||^{-1}$.

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

6.3. Cas particulier : distribution gaussienne à deux variables

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

$$||M_{ij}|| = \begin{pmatrix} \sigma_1^2 & \rho_{12}\sigma_1\sigma_2 \\ \rho_{12}\sigma_1\sigma_2 & \sigma_2^2 \end{pmatrix}. \tag{6.11}$$

Son inverse est la matrice

$$||A_{ij}|| = \frac{1}{1-\rho_{12}^2}\begin{pmatrix} 1/\sigma_1^2 & -\rho_{12}/\sigma_1\sigma_2 \\ -\rho_{12}/\sigma_1\sigma_2 & 1/\sigma_2^2 \end{pmatrix}. \tag{6.12}$$

On a :

$$\text{Dét.}\,||A_{ij}|| = \frac{1}{\sigma_1^2\sigma_2^2(1-\rho_{12}^2)}. \tag{6.13}$$

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

$$p(x_1, x_2) = \frac{1}{2\pi\sigma_1\sigma_2(1-\rho_{12}^2)^{1/2}}\exp\left[-\frac{1}{2(1-\rho_{12}^2)}\left(\frac{x_1^2}{\sigma_1^2} - \frac{2\rho_{12}x_1x_2}{\sigma_1\sigma_2} + \frac{x_2^2}{\sigma_2^2}\right)\right]. \tag{6.14}$$

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

6.4. Propriété des corrélations

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

$$\langle X_i X_j X_k \ldots \rangle = \sum \langle X_p X_q \rangle \langle X_u X_v \rangle \ldots . \tag{6.15}$$

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

7. Théorème de la limite centrale

Ce théorème est d'une importance fondamentale en physique statistique, puisque, dans beaucoup de situations où intervient une variable aléatoire fluctuante Y, les fluctuations sont une somme de contributions provenant de nombreuses causes indépendantes.

7.1. Énoncé et justification du théorème

Considérons tout d'abord un ensemble de N variables aléatoires indépendantes $X_1, X_2, \ldots, X_N$, 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[4] et de variance σ^2. Quel que soit N, la variable aléatoire Y définie par

$$Y = \frac{X_1 + X_2 + \cdots + X_N}{\sqrt{N}} \tag{7.1}$$

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

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

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

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

de moyenne nulle et de variance finie σ^2, la distribution de Y est encore la loi gaussienne de moyenne nulle et de variance σ^2 dans la limite $N \to \infty$. Cette propriété remarquable de convergence vers le "bassin d'attraction" gaussien est à l'origine du rôle dominant de la distribution gaussienne dans beaucoup de domaines de la physique statistique.

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.

Pour comprendre l'origine du théorème, écrivons la fonction caractéristique correspondant à une distribution p_X arbitraire (de moyenne nulle) :

$$G_X(k) = \int e^{ikx}\, p_X(x)\, dx. \tag{7.2}$$

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

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

On a donc :

$$\log G_Y(k) = N\, \log G_X(\frac{k}{\sqrt{N}}). \tag{7.4}$$

On peut écrire, en développant[6] en puissances de $k/\sqrt{N}$,

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

d'où l'on déduit

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

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

7.2. Discussion

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

---

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

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

Ensuite, la condition de variance finie de la distribution $p_X(x)$ est également une condition suffisante, mais non nécessaire, de convergence vers la loi normale. Il est clair cependant que la distribution des variables aléatoires individuelles que l'on somme ne doit pas être trop "large"[8]. En fait, on peut identifier précisément les fonctions $p(x)$ qui appartiennent au bassin d'attraction de la loi normale par le critère suivant :

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

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

Ces comportements anormaux correspondent au fait que d'autres lois que la gaussienne possèdent la propriété de stabilité par rapport à la sommation des variables individuelles[9]. Ces lois ont été étudiées et classifiées par P. Lévy et A. Khintchine en 1936. Elles aussi possèdent des bassins d'attraction que l'on peut caractériser par des généralisations convenables du théorème de la limite centrale et auxquels appartiennent les lois individuelles dites larges.

---

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

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

[9] La somme des variables individuelles doit alors être définie avec un facteur d'échelle approprié.

Bibliographie

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

C. Cohen-Tannoudji, *Cours du Collège de France*, non publié, 1977–1978.

W. Feller, *Probability theory and mathematical statistics*, Tome 1, Wiley, New-York, 1963.

W. Feller, *An introduction to probability theory and its applications*, Tome 2, Wiley, New-York, 1966.

C.W. Gardiner, *Handbook of stochastic methods*, Seconde édition, Springer-Verlag, Berlin, 1985.

B.V. Gnedenko et 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*, Seconde édition, North-Holland, Amsterdam, 1992.

R. Kubo, M. Toda et N. Hashitsume, *Statistical physics II : nonequilibrium statistical mechanics*, Seconde édition, Springer-Verlag, Berlin, 1991.

A. Papoulis, *Probability, random variables, and stochastic processes*, McGraw-Hill, Singapour, 1984.

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

Y.G. Sinai, *Probability theory. An introductory course*, Springer-Verlag, Berlin, 1992.

2. Processus aléatoires. Théorème de Wiener-Khintchine

1. Définition

Cette notion généralise celle d'un ensemble de variables aléatoires $X_1, X_2, \ldots, X_n, \ldots$ au cas où cet ensemble n'est pas dénombrable, c'est-à-dire où les différentes variables aléatoires ne peuvent pas être repérées par un indice discret n. On introduit alors un paramètre continu t – qui, en physique, est en général le temps – pour repérer les différentes variables aléatoires. La quantité $X(t)$ est appelée *fonction aléatoire* de t, ou puisqu'en pratique t est le temps, *processus aléatoire* ou *processus stochastique*. En prenant pour X l'une de ses réalisations possibles x, on obtient une réalisation $x(t)$ du processus $X(t)$, réalisation appelée souvent dans ce contexte *échantillon*. Il est clair qu'un échantillon ne dépend pas du temps d'une manière déterministe.

1.1. Moyenne d'ensemble

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

$$\int p(x,t)\,dx = 1. \tag{1.1}$$

La moyenne de X au temps t – ou *moyenne à un temps* – est définie par

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

On peut aussi considérer l'ensemble de toutes les réalisations ou échantillons $\{x^{(r)}(t)\}$ du processus $X(t)$. La moyenne de X au temps t peut également être obtenue en moyennant sur l'ensemble de ces réalisations :

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

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

1.2. Densités de probabilité conjointes et corrélations

La densité de probabilité pour que $X(t)$ prenne la valeur x au temps t est $p(x,t)$, que l'on peut aussi noter $p_1(x,t)$.

Cette densité de probabilité, si elle donne accès à la moyenne $\langle X(t)\rangle$, ne décrit cependant pas complètement le processus. En particulier, elle ne fournit aucune information sur les corrélations éven-tuelles entre $X(t_1)$ et $X(t_2)$ à des instants différents t_1 et t_2. Cette information est contenue dans la densité de probabilité conjointe pour que $X(t)$ prenne les valeurs x_1 au temps t_1 et x_2 au temps t_2, densité notée $p_2(x_1,t_1;x_2,t_2)$. D'après les propriétés des densités de probabilités conjointes[1], on a :

$$\int p_2(x_1,t_1;x_2,t_2)\,dx_2 = p_1(x_1,t_1). \tag{1.4}$$

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

$$\langle X(t_1)X(t_2)\rangle = \int x_1x_2\,p_2(x_1,t_1;x_2,t_2)\,dx_1dx_2. \tag{1.5}$$

Une quantité particulièrement intéressante est la *fonction d'autocorrélation* du processus $X(t)$, définie par

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

ou encore, de manière équivalente par

$$\kappa(t_1,t_2) = \langle X(t_1)X(t_2)\rangle - \langle X(t_1)\rangle\langle X(t_2)\rangle. \tag{1.7}$$

Cette quantité permet de connaître la portée en temps des corrélations. Après la moyenne, c'est la quantité la plus importante pour la description du processus aléatoire.

Plus généralement, on peut considérer la densité de probabilité conjointe $p_n(x_1,t_1;x_2,t_2;\ldots;x_n,t_n)$ pour que $X(t)$ prenne les valeurs x_1 au temps t_1, x_2 au temps t_2, …, x_n au temps t_n. On a la condition de cohérence :

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

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

$$\langle X(t_1)X(t_2)\ldots X(t_n)\rangle = \int x_1x_2\ldots x_n\,p_n(x_1,t_1;x_2,t_2;\ldots;x_n,t_n)\,dx_1dx_2\ldots dx_n. \tag{1.9}$$

[1] Voir le chapitre 1.

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

1.3. Processus aléatoire à plusieurs composantes

Le processus stochastique $X(t)$ peut être constitué de plusieurs composantes $X_1(t), X_2(t), \ldots, X_n(t)$. Dans ce cas, il est commode de le considérer comme un vecteur $\boldsymbol{X}(t)$ à n dimensions. La fonction d'autocorrélation est alors remplacée par la *matrice des corrélations* $||\kappa_{ij}||$ de dimensions $n \times n$, où

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

soit encore

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

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

1.4. Processus aléatoire complexe

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

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

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

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

ou, de manière équivalente, par

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

2. Stationnarité

Un processus stochastique est dit *stationnaire* lorsque toutes les densités de probabilités 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 $t_1, t_2, \ldots t_n$, on a :

$$\langle X(t_1 + T)X(t_2 + T) \ldots X(t_n + T)\rangle = \langle X(t_1)X(t_2) \ldots X(t_n)\rangle. \tag{2.1}$$

La moyenne d'un processus stochastique stationnaire ne dépend pas du temps. Il est souvent agréable dans ce cas de déduire de $X(t)$ cette moyenne constante et de travailler avec le processus centré $X(t) - \langle X \rangle$, comme nous en aurons l'occasion dans la suite de ce chapitre.

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

$$\kappa(\tau) = C \exp(-|\tau|/\tau_c). \tag{2.2}$$

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

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

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

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

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

3. Processus gaussiens

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

$$\langle X(t_i) X(t_j) X(t_k) \ldots \rangle = \sum \langle X(t_p) X(t_q) \rangle \langle X(t_u) X(t_v) \rangle \ldots, \tag{3.1}$$

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

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

4.1. Le mouvement brownien

En 1827, le botaniste R. Brown a découvert au microscope le mouvement irrégulier de petites particules de pollen en suspension dans l'eau. Il a également observé que de petites particules minérales peuvent être soumises à des mouvements erratiques de ce type, comme si elles étaient des objets vivants, ce qui exclut d'attribuer à une "force vitale" ce mouvement incessant et désordonné. Le paramètre important pour l'existence de ce mouvement, dit *mouvement brownien*, est en fait le rapport entre la masse de la particule brownienne et la masse des molécules du fluide environnant, rapport qui doit être grand devant l'unité. C'est A. Einstein, qui, en 1905, a donné la première explication théorique claire de ce phénomène, vérifié directement expérimentalement, ce qui a permis d'établir les fondements de la théorie atomique de la matière.

Les phénomènes de fluctuations mis en évidence dans le mouvement brownien sont en fait universellement répandus. Par exemple, dans les circuits électriques, le mouvement thermique des électrons dans les conducteurs donne lieu à des fluctuations des courants électriques. Ces fluctuations constituent le *bruit thermique*, étudié en 1928 par J.B. Johnson et H. Nyquist. De manière générale, toutes les quantités observées expérimentalement, ou *variables macroscopiques*, sont accompagnées de fluctuations dues au mouvement thermique des degrés de liberté microscopiques de la matière. Dans la plupart des cas, les fluctuations des variables macroscopiques sont extrêmement petites par rapport aux valeurs moyennes et peuvent être négligées. Cependant, elles reflètent les mouvements à l'échelle microscopique dans le système considéré, et leur analyse est importante pour l'étude de celui-ci.

4.2. Passage à une description en temps continu

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

Pour associer à un phénomène physique un processus aléatoire, il est nécessaire de passer à une description en temps continu. Supposons par exemple que l'on observe au microscope une particule brownienne pendant un intervalle de temps $0 \leq t \leq \mathcal{T}$, et que l'on enregistre en fonction du temps sa position (ou la projection de sa position sur un axe x). Répétant N fois les observations au cours du temps, on obtient N valeurs de la coordonnée de la particule, $x(t_1), x(t_2), \ldots, x(t_N)$. À la différence de ce qui se passe en mécanique, il est impossible de faire des prédictions déterministes : 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 $t_1 < t_2 < \ldots < t_N$, obtenant ainsi un ensemble de N nombres, $x(t_1), x(t_2), \ldots, x(t_N)$. La description mathématique par un processus en temps continu se fait en prenant la limite N très grand et des intervalles entre les temps d'observation de plus en plus petits.

5. Analyse harmonique des processus aléatoires stationnaires

Soit $X(t)$ un processus stochastique stationnaire. L'*analyse harmonique* consiste à étudier les propriétés des coefficients de la série de Fourier de $X(t)$, quantités qui, comme le processus $X(t)$ lui-même, sont aléatoires. Cette analyse se révèle bien sûr particulièrement utile dans les problèmes linéaires.

5.1. Série de Fourier d'un processus aléatoire stationnaire

Considérons une réalisation $x(t)$ du processus. Pour éviter les difficultés liées au fait que la fonction $x(t)$ n'est pas périodique, on considère cette fonction sur un grand intervalle de largeur $\mathcal{T}$ de l'axe des temps, pris à partir d'une origine quelconque, que nous supposons ici être $t = 0$. On fera tendre $\mathcal{T}$ vers l'infini à la fin des calculs.

Pour $\mathcal{T}$ fixé, il est possible de développer en série de Fourier la fonction obtenue en périodisant $x(t)$, c'est-à-dire en répétant cette fonction de manière identique sur chacun des intervalles de largeur $\mathcal{T}$ de l'axe des temps. Ce développement coïncide avec $x(t)$ sur l'intervalle $0 \leq t \leq \mathcal{T}$:

$$x(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} a_n \, e^{-i\omega_n t}, \qquad 0 \leq t \leq \mathcal{T}. \tag{5.1}$$

Les fréquences angulaires ω_n sont données par :

$$\omega_n = \frac{2\pi n}{\mathcal{T}}, \qquad n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots . \tag{5.2}$$

Les coefficients de Fourier a_n sont donnés par :

$$a_n = \frac{1}{\mathcal{T}} \int_0^{\mathcal{T}} x(t) \, e^{i\omega_n t} \, dt. \tag{5.3}$$

Si la fonction $x(t)$ est réelle, les coefficients de Fourier sont de la forme

$$a_n = a'_n + i a''_n, \qquad a_{-n} = a^*_n = a'_n - i a''_n. \tag{5.4}$$

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

$$X(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} A_n \, e^{-i\omega_n t}, \qquad n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \qquad 0 \leq t \leq \mathcal{T}. \tag{5.5}$$

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

$$A_n = \frac{1}{\mathcal{T}} \int_0^{\mathcal{T}} X(t) \, e^{i\omega_n t} \, dt. \tag{5.6}$$

5.2. Conséquences de la stationnarité

Tout d'abord, le processus $X(t)$ étant stationnaire, les moyennes à un temps ne dépendent pas du temps. Autrement dit, $\langle X(t)\rangle$ est une constante. La moyenne de A_n étant donnée par

$$\langle A_n\rangle = \frac{1}{\mathcal{T}}\int_0^{\mathcal{T}} \langle X(t)\rangle\, e^{i\omega_n t}\, dt, \tag{5.7}$$

on a, pour un processus stationnaire,

$$\langle A_n\rangle = 0, \qquad n \neq 0. \tag{5.8}$$

Pour $n = 0$, on a

$$\langle A_0\rangle = \frac{1}{\mathcal{T}}\int_0^{\mathcal{T}} \langle X(t)\rangle\, dt = \langle X\rangle. \tag{5.9}$$

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

$$a_0 = \overline{x(t)}^{\mathcal{T}} \equiv \frac{1}{\mathcal{T}}\int_0^{\mathcal{T}} x(t)\, dt. \tag{5.10}$$

Cette quantité n'est pas nécessairement égale à la moyenne d'ensemble $\langle X\rangle$. Un processus $X(t)$ est dit *ergodique* si

$$\lim_{\mathcal{T}\to\infty} \overline{x(t)}^{\mathcal{T}} = \langle X\rangle. \tag{5.11}$$

La plupart des processus stochastiques stationnaires sont ergodiques. Nous supposons que c'est le cas du processus considéré ici. Alors, dans la limite $\mathcal{T}\to\infty$, toutes les réalisations a_0 de la variable aléatoire A_0 sont égales à $\langle X\rangle$. On a donc $A_0 = \langle X\rangle = \text{const.}$ et A_0 est une variable certaine. Nous pouvons raisonner alors sur le processus centré $X(t) - \langle X\rangle$, autrement dit, supposer, sans perdre de généralité, que

$$\langle A_n\rangle = 0, \qquad n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots\,. \tag{5.12}$$

De plus, pour un processus stationnaire, les moyennes à deux temps ne dépendent que de la différence de ces temps. Calculons donc la fonction d'autocorrélation $\kappa(\tau)$ du processus. On peut écrire, en utilisant le développement (5.5) :

$$\kappa(\tau) = \langle X(t)X^*(t+\tau)\rangle = \sum_{n=-\infty}^{\infty}\sum_{n'=-\infty}^{\infty} \langle A_n A_{n'}^*\rangle\, e^{-i(\omega_n-\omega_{n'})t}\, e^{i\omega_{n'}\tau}. \tag{5.13}$$

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

$$\langle A_n A_{n'}^*\rangle = \langle |A_n|^2\rangle\, \delta_{n,n'}. \tag{5.14}$$

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

6. Théorème de Wiener-Khintchine

Considérons un processus stochastique stationnaire $X(t)$ caractérisé par des réalisations $x(t)$ réelles. Le carré moyen de la composante de Fourier A_n est

$$\langle |A_n|^2 \rangle = \langle {A_n'}^2 \rangle + \langle {A_n''}^2 \rangle, \tag{6.1}$$

où A_n' et A_n'' désignent les variables aléatoires de réalisations respectives a_n' et a_n''. Le membre de droite de l'équation (6.1) est la somme des moyennes des carrés des parties réelle et imaginaire de l'amplitude A_n. Lorsqu'un filtre convenable est utilisé pour sélectionner les fréquences angulaires se trouvant dans l'intervalle $(\omega, \omega + \Delta\omega)$, l'intensité moyenne observable est

$$S(\omega)\Delta\omega = \sum_{\omega_n \text{ dans } \Delta\omega} \langle |A_n|^2 \rangle. \tag{6.2}$$

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

$$\frac{\Delta\omega}{2\pi/\mathcal{T}} = \frac{\mathcal{T}}{2\pi}\,\Delta\omega. \tag{6.3}$$

Dans la limite $\mathcal{T} \to \infty$, la fréquence angulaire devient une variable continue, notée ω, et le coefficient de Fourier A_n devient une fonction continue de ω, notée $A(\omega)$. On peut écrire

$$\boxed{S(\omega) = \lim_{\mathcal{T}\to\infty} \frac{\mathcal{T}}{2\pi} \langle |A(\omega)|^2 \rangle.} \tag{6.4}$$

$S(\omega)$ est la *densité spectrale* ou *spectre de bruit*[2] du processus $X(t)$.

Le spectre de bruit $S(\omega)$ est relié à la fonction d'autocorrélation $\kappa(t)$ du processus $X(t)$ par transformation de Fourier : c'est le *théorème de Wiener-Khintchine*, dont nous allons donner maintenant une démonstration. On a :

$$\langle |A(\omega)|^2 \rangle = \frac{1}{\mathcal{T}^2} \int_0^{\mathcal{T}}\!\!\int_0^{\mathcal{T}} \langle X(t_1)X(t_2) \rangle \, e^{i\omega(t_1-t_2)}\, dt_1 dt_2. \tag{6.5}$$

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

Lorsque $t_1 > t_2$, on prend pour nouvelles variables d'intégration[3] $t_1 - t_2 = t$ et t_2. L'intégration sur t_2 s'effectue de 0 à $\mathcal{T} - t$, ce qui donne une contribution à $\langle |A(\omega)|^2 \rangle$ égale à

$$\frac{1}{\mathcal{T}^2} \int_0^{\mathcal{T}} (\mathcal{T} - t)\, \kappa(t)\, e^{i\omega t}\, dt. \tag{6.6}$$

[2] On dit également *spectre de puissance*.

[3] Le jacobien correspondant est égal à 1.

Fig. 1. Changement de variables d'intégration dans la formule (6.5)

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

$$\frac{1}{\mathcal{T}^2} \int_0^{\mathcal{T}} (\mathcal{T} - t)\, \kappa(-t)\, e^{-i\omega t}\, dt, \tag{6.7}$$

c'est-à-dire à

$$\frac{1}{\mathcal{T}^2} \int_{-\mathcal{T}}^{0} (\mathcal{T} + t)\, \kappa(t)\, e^{i\omega t}\, dt. \tag{6.8}$$

En regroupant les contributions (6.6) et (6.8), on obtient

$$\langle |A(\omega)|^2 \rangle = \frac{1}{\mathcal{T}^2} \int_{-\mathcal{T}}^{\mathcal{T}} (\mathcal{T} - |t|)\, \kappa(t)\, e^{i\omega t}\, dt. \tag{6.9}$$

On reporte ce résultat dans l'expression (6.4) de la densité spectrale $S(\omega)$ et on fait tendre $\mathcal{T}$ vers l'infini. On en déduit (à condition que les intégrales $\int_{-\infty}^{\infty} \kappa(t)\, e^{i\omega t}\, dt$ et $\int_{-\infty}^{\infty} |t|\, \kappa(t)\, e^{i\omega t}\, dt$ soient convergentes, ce qui suppose que la fonction d'autocorrélation $\kappa(t)$ décroît suffisamment vite à l'infini) :

$$\boxed{S(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \kappa(t)\, e^{i\omega t}\, dt.} \tag{6.10}$$

Inversement, on a

$$\boxed{\kappa(t) = \int_{-\infty}^{\infty} S(\omega)\, e^{-i\omega t}\, d\omega.} \tag{6.11}$$

Ce résultat, démontré par N. Wiener en 1930 et A. Khintchine en 1934 – et appelé *théorème de Wiener-Khintchine* – montre que la fonction d'autocorrélation et la densité spectrale d'un processus stochastique stationnaire sont transformées de Fourier l'une de l'autre. La fonction d'autocorrélation et la densité spectrale contiennent la même information sur le processus stochastique stationnaire considéré.

Prenons l'exemple d'une fonction d'autocorrélation $\kappa(t)$ décroissant exponentiellement pour les grandes valeurs de $|t|$ avec une constante de temps τ_c (formule (2.2)). Il lui correspond une densité spectrale lorentzienne,

$$S(\omega) = C\,\frac{\omega_c}{\pi}\,\frac{1}{\omega^2+\omega_c^2}, \tag{6.12}$$

où $\omega_c = 1/\tau_c$. Si l'on pose $C = 1/\tau_c$ et que l'on passe à la limite $\tau_c \to 0$, la fonction d'autocorrélation $\kappa(t)$ tend vers la fonction de Dirac $\delta(t)$. Corrélativement, la densité spectrale $S(\omega)$ tend vers une constante égale à $1/2\pi$. On est alors dans la limite du *bruit blanc*.

Bibliographie

C. Cohen-Tannoudji, *Cours du Collège de France*, non publié, 1977–1978.

W. Feller, *Probability theory and mathematical statistics*, Tome 1, Wiley, New-York, 1963.

W. Feller, *An introduction to probability theory and its applications*, Tome 2, Wiley, New-York, 1966.

C.W. Gardiner, *Handbook of stochastic methods*, Seconde édition, Springer-Verlag, Berlin, 1985.

N.G. van Kampen, *Stochastic processes in physics and chemistry*, Seconde édition, North-Holland, Amsterdam, 1992.

R. Kubo, M. Toda et N. Hashitsume, *Statistical physics II : nonequilibrium statistical mechanics*, Seconde édition, Springer-Verlag, Berlin, 1991.

L. Mandel et E. Wolf, *Optical coherence and quantum optics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.

A. Papoulis, *Probability, random variables, and stochastic processes*, McGraw-Hill, Singapour, 1984.

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

M.C. Wang et 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* (éditeur N. Wax), Dover Publications, New York, 1954.

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

1. Introduction aux processus hors d'équilibre

La thermodynamique des processus irréversibles est une théorie macroscopique qui traite des états et des processus dans les systèmes hors d'équilibre thermodynamique. Elle permet – au moins lorsque les écarts à l'équilibre ne sont pas trop grands – de disposer d'un traitement unifié des processus de transport dans les milieux continus et des phénomènes de relaxation lors de l'approche de l'équilibre. Une telle théorie va donc au-delà de la thermodynamique d'équilibre, où seuls les processus "réversibles" sont considérés.

Dans la thermodynamique hors d'équilibre, on s'intéresse à des processus *irréversibles*, qui sont en général induits par un apport extérieur d'énergie ou de matière au système. Celui-ci est alors écarté de l'équilibre, ce qui produit des changements macroscopiques des variables thermodynamiques. On peut observer ces changements de différentes manières. Par exemple, des contraintes peuvent être appliquées au système, le maintenant ainsi hors d'équilibre. Le système réagit en étant traversé par des flux : il est le siège de *phénomènes de transport*. Il est possible également, après avoir soumis le système à certaines contraintes, de supprimer celles-ci et d'étudier la *relaxation*, c'est-à-dire la façon dont le système revient à l'équilibre thermodynamique.

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

Dans des systèmes complexes, les processus de transport sont fréquemment *couplés*. Par exemple, dans un mélange fluide à plusieurs constituants chimiques, un gradient de température peut produire, outre un courant de chaleur (effet "direct"), un courant de diffusion (effet "indirect"). De même, un gradient de concentration peut produire, outre un courant de diffusion (effet "direct"), un courant de chaleur (effet "indirect"). Ce sont les phénomènes de *thermodiffusion*. Des phénomènes couplés sont également mis en jeu dans les *effets thermoélectriques*[1] (W. Thomson, 1854). De manière générale, la description de l'ensemble des effets directs et indirects nécessite l'introduction d'une matrice de *coefficients cinétiques*, reliés aux coefficients de transport. Les propriétés de symétrie du système permettent de réduire le nombre d'éléments de matrice indépendants : c'est le *principe de Curie* (P. Curie, 1894).

La théorie générale de ces phénomènes a fait de grands progrès grâce à L. Onsager (1931), qui, postulant un lien avec la physique microscopique, a établi des relations de symétrie ou d'antisymétrie entre les coefficients cinétiques décrivant des processus couplés. Ces relations sont la conséquence, au niveau macroscopique, de la réversibilité des équations microscopiques du mouvement, c'est-à-dire du fait qu'elles sont en général invariantes lorsque l'on change le signe du temps[2]. Les *relations de réciprocité d'Onsager* sont extrêmement importantes : elles permettent en particulier de réduire le nombre d'expériences nécessaires pour mesurer l'ensemble des coefficients de transport.

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

2. Quelques rappels de thermodynamique d'équilibre

2.1. Le postulat

Dans sa formulation moderne, due à H.B. Callen (1960), la thermodynamique d'équilibre se déduit d'un postulat sur l'existence et la propriété de maximum de l'entropie. Ce postulat, énoncé ci-dessous, contient les principes usuels de la thermodynamique.

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

$$\boxed{S = S(X_i),} \tag{2.1}$$

[1] Voir le chapitre 5.

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

et possédant la propriété d'addivité (extensitivité) : l'entropie d'un système composé de plusieurs sous-systèmes est la somme de celles des sous-systèmes constituants[3]. Dans un système composé isolé, le relâchement d'une ou de plusieurs contraintes permet des échanges entre les sous-systèmes ; ces échanges produisent des changements des paramètres X_i relatifs aux sous-systèmes, changements qui doivent être compatibles avec les contraintes restantes et avec les lois de conservation. Les valeurs prises par les paramètres extensifs après relâchement d'une contrainte interne correspondent au maximum de l'entropie compatible avec les contraintes restantes.

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

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

La plupart des paramètres X_i sont des variables strictement conservées. C'est le cas pour l'énergie interne et, en l'absence de réactions chimiques, pour les nombres de molécules de chaque espèce. Le volume peut aussi être considéré comme une variable conservée. Dans le cas des équilibres métastables peuvent en outre figurer parmi les X_i des quantités presque conservées, mais non strictement conservées.

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

$$dS = \sum_i \frac{\partial S}{\partial X_i}\, dX_i, \tag{2.2}$$

ou encore

$$dS = \sum_i F_i\, dX_i. \tag{2.3}$$

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

$$F_i = \frac{\partial S}{\partial X_i} \tag{2.4}$$

sont les *équations d'état* du système.

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

$$S = S(E, V, N_i, \ldots). \tag{2.5}$$

[3] Lorsqu'un système est composé de plusieurs sous-systèmes, les X_i comprennent les variables extensives relatives à chacun des sous-systèmes.

La relation de Gibbs correspondante est

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

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

3. Description des processus irréversibles : les affinités et les flux

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

Si le système est préparé dans un état initial d'équilibre, et si certains paramètres X_i peuvent évoluer par relaxation interne le système atteint un état final d'équilibre, qui maximise l'entropie $S(X_i)$. Les X_i, variables conservées ou presque conservées, sont des variables *lentes*, les variables microscopiques relaxant très vite aux échelles de temps correspondantes. Le système est alors à chaque instant dans un état d'*équilibre instantané* paramétré par les variables X_i. On peut définir une entropie instantanée $S(X_i)$ à chaque étape de la relaxation.

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

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

$$X_i + X'_i = X_i^{(0)} = \text{ const.}. \tag{3.1}$$

Pour le système global, X_i comme X'_i constituent des variables internes. L'entropie totale est la somme des entropies de chacun des sous-systèmes :

$$S^{(0)} = S(X_i) + S'(X'_i). \tag{3.2}$$

Les valeurs d'équilibre de X_i et de X'_i sont déterminées par le maximum de l'entropie totale (3.2), c'est-à-dire par la condition

$$\left.\frac{\partial S^{(0)}}{\partial X_i}\right|_{X_i^{(0)}} = \left.\frac{\partial (S+S')}{\partial X_i}\right|_{X_i^{(0)}} = \frac{\partial S}{\partial X_i} - \frac{\partial S'}{\partial X'_i} = F_i - F'_i = 0. \tag{3.3}$$

Donc, si la quantité

$$\boxed{\mathcal{F}_i = F_i - F'_i} \tag{3.4}$$

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

Considérons par exemple deux systèmes séparés par une paroi *diatherme*[4] et supposons que X_i soit l'énergie. L'affinité associée, dite *affinité conjuguée*, est alors $\mathcal{F}_i = 1/T - 1/T'$, où T et T' représentent les températures de chacun des sous-systèmes. Si cette affinité est nulle, il n'y a pas de flux de chaleur à travers la paroi diatherme ; si en revanche elle n'est pas nulle, il y a un flux de chaleur. De même, si X_i est le volume, l'affinité conjuguée est $\mathcal{F}_i = p/T - p'/T'$, où p et p' représentent les pressions de chacun des sous-systèmes. Si cette affinité n'est pas nulle, il y a un échange de volume entre les deux sous-systèmes. Si X_i est un nombre de molécules, l'affinité conjuguée est $\mathcal{F}_i = \mu'/T' - \mu/T$, où μ et μ' représentent les potentiels chimiques par molécule de chacun des sous-systèmes. Si elle n'est pas nulle, il y a un échange de particules entre les deux sous-systèmes, c'est-à-dire un flux de particules.

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

$$\boxed{J_i = \frac{dX_i}{dt}.} \tag{3.5}$$

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

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

$$\frac{dS^{(0)}}{dt} = \sum_i \frac{\partial S^{(0)}}{\partial X_i} \frac{dX_i}{dt}, \tag{3.6}$$

[4] Une paroi diatherme est une paroi permettant les échanges de chaleur.

soit

$$\boxed{\frac{dS^{(0)}}{dt} = \sum_i \mathcal{F}_i \, J_i.} \tag{3.7}$$

La production d'entropie a une structure bilinéaire : c'est la somme des produits de chaque flux par l'affinité conjuguée. Cette propriété n'est pas limitée au cas discret, mais se généralise au cas continu, comme nous allons le montrer. Notons enfin que, dans le cas discret décrit ici, les affinités comme les flux ont un caractère scalaire.

4. L'hypothèse de l'équilibre local

4.1. Formulation

La thermodynamique des processus irréversibles traite de *grands* systèmes qu'on peut considérer comme des milieux continus et supposer à chaque instant en *équilibre local*. Autrement dit, on imagine qu'on peut diviser le système – qui, dans son ensemble, est hors d'équilibre – en "cellules" de taille intermédiaire, assez petites pour que les propriétés thermodynamiques du système y varient peu, mais assez grandes pour pouvoir être traitées comme des sous-systèmes thermodynamiques en contact avec leur environnement. On peut alors définir des grandeurs thermodynamiques, uniformes à l'intérieur de chaque cellule, mais variant d'une cellule à l'autre. Pour les grandeurs extensives, on introduit des densités locales, telles par exemple que l'énergie par unité de masse $e(\boldsymbol{r}, t)$. On définit aussi des grandeurs intensives locales, par exemple la température locale $T(\boldsymbol{r}, t)$, la pression locale $p(\boldsymbol{r}, t)$, ou encore le potentiel chimique local $\mu(\boldsymbol{r}, t)$.

Selon l'hypothèse de l'équilibre local, l'entropie locale est la même fonction des grandeurs thermodynamiques locales que l'entropie d'équilibre des grandeurs thermodynamiques d'équilibre. Autrement dit, la relation fondamentale (2.1) est valable localement. La différentielle de l'entropie locale est donc de la forme (2.3). Si $\rho(\boldsymbol{r}, t)$ désigne la masse par unité de volume, cette différentielle s'écrit aussi

$$d(\rho s) = \sum_i F_i \, d(\rho x_i), \tag{4.1}$$

où $s(\boldsymbol{r}, t)$ et $x_i(\boldsymbol{r}, t)$ sont les densités par unité de masse de l'entropie et des variables conservées.

Dans un milieu continu en équilibre local, les équations d'état ne dépendent pas des gradients appliqués (comme par exemple un gradient de température, ou un gradient de concentration). En effet, la relation donnant la différentielle de l'entropie a la même forme qu'à l'équilibre thermodynamique (équation (2.3)). On en déduit des équations d'état locales ayant la même forme que les équations d'état d'équilibre (formules (2.4)).

Dans le cas d'un fluide, le mécanisme assurant la tendance vers l'équilibre peut être décrit en termes de collisions entre les molécules. L'équilibre local ne peut être réalisé que si ces collisions sont suffisamment fréquentes[5].

4.2. Critère de validité

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

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

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

$$\frac{\Delta\mathcal{P}}{\mathcal{P}} < \frac{\delta\mathcal{P}}{\mathcal{P}} \ll 1. \tag{4.2}$$

Examinons le critère (4.2), appliqué à la température, dans le cas de l'argon à la température ambiante et à la pression atmosphérique. Il fournit l'ordre de grandeur du gradient de température maximal acceptable pour que le gaz reste en équilibre local :

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

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

---

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

5. Les affinités et les flux dans un milieu continu en équilibre local

5.1. Les équations de conservation

Considérons un système macroscopique constitué par un milieu continu confiné dans un volume V borné par une surface fermée Σ. Chaque grandeur thermodynamique extensive (conservée ou non) $A(t)$ peut s'écrire sous la forme[6]

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

où $a(\boldsymbol{r},t)$ représente la densité de la grandeur A par unité de masse. En pratique, si l'on effectue par exemple des bilans au sein d'un fluide, la quantité a peut être, soit l'unité (bilan de masse), soit la densité locale d'une composante de la quantité de mouvement (bilan de quantité de mouvement), soit la densité locale d'énergie (bilan d'énergie).

L'*équation de bilan globale* pour $A(t)$ s'écrit

$$\frac{dA(t)}{dt} + \int_\Sigma \boldsymbol{J}_A.\boldsymbol{n}\,d\Sigma = \int_V \sigma_A\,d\boldsymbol{r}, \tag{5.2}$$

où $\boldsymbol{n}$ représente le vecteur unitaire normal à la surface Σ, orienté vers l'extérieur. Dans cette équation, σ_A est la *densité de source* (ou de "puits") de A dans le volume V et $\boldsymbol{J}_A$ est la densité de courant ou *flux*[7] de A à travers la surface Σ. En utilisant la formule de Green, on réécrit l'équation (5.2) sous la forme équivalente

$$\frac{dA(t)}{dt} + \int_V (\boldsymbol{\nabla}.\boldsymbol{J}_A)\,d\boldsymbol{r} = \int_V \sigma_A\,d\boldsymbol{r}. \tag{5.3}$$

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

$$\frac{\partial(\rho a)}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla}.\boldsymbol{J}_A = \sigma_A. \tag{5.4}$$

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

Pour les grandeurs extensives conservées X_i, pour lesquelles il n'y a par définition ni source ni puits, l'équation de bilan locale prend la forme d'une équation de conservation, dite *équation de continuité*,

$$\frac{\partial(\rho x_i)}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla}.\boldsymbol{J}_i = 0, \tag{5.5}$$

---

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

[7] En toute rigueur, la *densité de flux*. Étant donné qu'aucune ambiguïté n'est possible, l'usage est de laisser de côté le mot densité. Cette remarque s'appliquera également aux autres flux que nous serons amenés à utiliser par la suite.

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

5.2. Source d'entropie et flux d'entropie

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

$$\frac{dS}{dt} + \int_\Sigma \boldsymbol{J_S}.\boldsymbol{n}\, d\Sigma = \int_V \sigma_S\, d\boldsymbol{r}, \tag{5.6}$$

est de la forme

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_e}{dt} + \frac{dS_i}{dt}, \tag{5.7}$$

où le terme $dS_e/dt \equiv -\int_\Sigma \boldsymbol{J_S}.\boldsymbol{n}\, d\Sigma$ est la contribution à dS/dt due à l'échange d'entropie entre le système et son environnement et où le terme $dS_i/dt \equiv \int_V \sigma_S\, d\boldsymbol{r}$, appelé *production d'entropie*, ou *fonction de dissipation*, est lié à des changements internes au système. Cette dernière quantité est en fait la vitesse de variation de l'entropie de l'ensemble isolé global constitué par le système considéré et son environnement[8]. La production d'entropie est donc nécessairement positive ou nulle. L'équation de bilan locale associée à l'équation (5.6) est :

$$\frac{\partial(\rho s)}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla}.\boldsymbol{J}_S = \sigma_S. \tag{5.8}$$

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

5.3. Les affinités et les flux

Il faut maintenant disposer d'une expression explicite de la source d'entropie, ce qui permettra d'identifier facilement les affinités dans les systèmes continus en équilibre thermodynamique local. Selon l'hypothèse de l'équilibre local, l'entropie locale est la même fonction des grandeurs thermodynamiques locales que l'entropie d'équilibre des grandeurs thermodynamiques d'équilibre. Sa différentielle est donc de la forme (4.1), ce qui suggère de définir le flux d'entropie $\boldsymbol{J}_S$ comme

$$\boldsymbol{J}_S = \sum_i F_i\, \boldsymbol{J}_i, \tag{5.9}$$

où $\boldsymbol{J}_i$ est le flux de la grandeur extensive conservée X_i. Le premier terme intervenant dans la formule (5.8) pour σ_S est, d'après l'équation (4.1),

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

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

Le second terme se calcule comme suit :

$$\boldsymbol{\nabla}.\boldsymbol{J}_S = \boldsymbol{\nabla}.(\sum_i F_i\,\boldsymbol{J}_i) = \sum_i \boldsymbol{\nabla} F_i.\boldsymbol{J}_i + \sum_i F_i\,\boldsymbol{\nabla}.\boldsymbol{J}_i. \tag{5.11}$$

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

$$\sigma_S = \sum_i F_i \frac{\partial(\rho x_i)}{\partial t} + \sum_i \boldsymbol{\nabla} F_i.\boldsymbol{J}_i + \sum_i F_i\,\boldsymbol{\nabla}.\boldsymbol{J}_i. \tag{5.12}$$

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

$$\sigma_S = \sum_i \boldsymbol{\nabla} F_i.\boldsymbol{J}_i. \tag{5.13}$$

On introduit alors l'affinité

$$\boxed{\mathcal{F}_i = \boldsymbol{\nabla} F_i,} \tag{5.14}$$

ce qui permet d'écrire σ_S sous la forme

$$\boxed{\sigma_S = \textstyle\sum_i \mathcal{F}_i.\boldsymbol{J}_i} \tag{5.15}$$

Dans un système continu, les flux sont les densités de courant $\boldsymbol{J}_i$ des grandeurs extensives conservées (équation (5.5)), et non plus, comme dans un système discret, les dérivées de celles-ci. Quant aux affinités, comme le montre la formule (5.14), elles sont les gradients des paramètres intensifs locaux, et non plus, comme dans un système discret, les différences entre deux valeurs de ceux-ci. Mais, comme dans un système discret, la source d'entropie garde la structure bilinéaire de somme des produits de chaque flux par l'affinité conjuguée.

Notons enfin que les différents types de processus irréversibles se produisant dans un milieu continu peuvent être de caractères tensoriels différents. Par exemple, au sein d'un mélange fluide à plusieurs constituants, les réactions chimiques sont des processus scalaires, les transports de chaleur et de matière sont des processus vectoriels et le transport visqueux est un processus tensoriel d'ordre 2. La structure bilinéaire de la source d'entropie est toutefois générale.

Bibliographie

R. Balian, *From microphysics to macrophysics*, Tome 1, Springer-Verlag, Berlin, 1991.

R. Balian, *From microphysics to macrophysics*, Tome 2, Springer-Verlag, Berlin, 1992.

H.B. Callen, *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*, Seconde édition, Wiley, New York, 1985.

B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer et B. Roulet, *Physique statistique*, Hermann, Paris, 1989.

S.R. de Groot et P. Mazur, *Non-equilibrium thermodynamics*, North-Holland, Amsterdam, 1962.

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

L. Landau et E. Lifchitz, *Physique statistique, première partie*, Troisième édition, Éditions Mir, Moscou, 1984.

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

A. Munster, *Thermodynamique des processus irréversibles*, INSTN et PUF, Paris, 1966.

G. Nicolis et I. Prigogine, *Self-organization in nonequilibrium systems*, Wiley, New York, 1977.

P. Nozières, *Cours du Collège de France*, non publié, 1993–1994.

I. Prigogine, *Thermodynamics of irreversible processes*, Wiley, New York, 1955.

L.E. Reichl, *A modern course in statistical physics*, Arnold, Great Britain, 1980.

C. Vidal, G. Dewel et P. Borckmans, *Au-delà de l'équilibre*, Hermann, Paris, 1994.

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

1. Réponse linéaire

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

$$J_i = J_i(\mathcal{F}_1, \mathcal{F}_2, \ldots), \tag{1.1}$$

où, 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 muet i désigne donc à la fois les phénomènes irréversibles impliqués et, s'il y a lieu, les coordonnées d'espace pertinentes.

Chaque flux peut dépendre non seulement de l'affinité conjuguée (effet "direct"), mais aussi des autres affinités (effets "indirects"). Comme les flux sont nuls si les affinités sont nulles, le développement des flux en fonction des affinités ne possède pas de terme constant. Si l'on s'arrête au premier ordre, ce qui est possible lorsque les écarts à l'équilibre sont faibles[1], ce développement se réduit à

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

soit, en abrégé :

$$\boxed{J_i = \textstyle\sum_k L_{ik}\, \mathcal{F}_k.} \tag{1.3}$$

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

$$L_{ik} = L_{ik}(F_1, F_2, \ldots). \tag{1.4}$$

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

Ils ne dépendent pas des contraintes maintenant le système hors d'équilibre, telles que les gradients de pression ou de température. La *matrice des coefficients cinétiques* $||L_{ik}||$ caractérise les phénomènes de transport linéaires dans le système, c'est-à-dire sa *réponse linéaire*. Comme nous le verrons plus loin sur des exemples, les coefficients cinétiques sont reliés directement aux coefficients de transport phénoménologiques, déterminés expérimentalement.

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

$$\sigma_S = \sum_{ik} L_{ik}\, \mathcal{F}_i \mathcal{F}_k. \tag{1.5}$$

Comme σ_S est nécessairement positive ou nulle, les éléments diagonaux L_{ii} de la matrice $||L_{ik}||$ sont positifs ou nuls et les éléments non diagonaux satisfont l'inégalité

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

Par ailleurs, notons que seule la partie symétrique $||L_{ik}^{(s)}||$ de la matrice $||L_{ik}||$ contribue à la production d'entropie :

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

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

2. Quelques exemples simples de coefficients de transport

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

À titre d'exemples simples, nous allons présenter la loi d'Ohm de la conduction électrique, la loi de Fourier de la conduction de la chaleur et la loi de Fick de la diffusion, ainsi que les coefficients de transport associés, à savoir, respectivement, la conductivité électrique, la conductivité thermique et le coefficient de diffusion.

2.1. Conductivité électrique

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

$$\boxed{\boldsymbol{J} = \sigma\,\boldsymbol{E},} \tag{2.1}$$

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

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

Supposons pour simplifier le milieu isotrope en ce qui concerne la conduction électrique. Le tenseur de conductivité électrique est alors diagonal : $\sigma_{\alpha\beta} = \sigma\delta_{\alpha\beta}$. La formule (1.3) de la théorie générale s'écrit ici :

$$\boldsymbol{J}_N = L_{NN}\,\boldsymbol{\nabla}(-\frac{\overline{\mu}}{T}). \tag{2.2}$$

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

$$\sigma = \frac{q^2}{T}\,L_{NN}. \tag{2.3}$$

2.2. Conductivité thermique

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

$$\boxed{\boldsymbol{J}_E = -\kappa\,\boldsymbol{\nabla}T,} \tag{2.4}$$

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

Considérons un solide isolant, dans lequel la conduction de la chaleur correspond au mouvement de phonons. Comme leur nombre n'est pas conservé, leur potentiel chimique est nul. Le flux d'énergie ne contient donc pas de terme[2] en $\boldsymbol{\nabla}(-\mu/T)$. Si le milieu est isotrope en ce qui concerne la conduction de la chaleur, le tenseur de conductivité thermique est diagonal : $\kappa_{\alpha\beta} = \kappa\delta_{\alpha\beta}$. La formule (1.3) de la théorie générale s'écrit ici :

$$\boldsymbol{J}_E = L_{EE}\,\boldsymbol{\nabla}\Big(\frac{1}{T}\Big). \tag{2.5}$$

La comparaison avec la loi de Fourier (2.4) permet de relier la conductivité thermique κ d'un isolant au coefficient cinétique L_{EE} :

$$\kappa = \frac{1}{T^2}\,L_{EE}. \tag{2.6}$$

2.3. Coefficient de diffusion

Des particules peuvent avoir un mouvement d'ensemble sous l'action d'une variation spatiale de leur densité. Les exemples sont nombreux : il peut s'agir du mouvement de particules de fumée dans l'air, de molécules de soluté dans un solvant liquide, d'impuretés dans un solide, de neutrons dans les substances qui forment un réacteur nucléaire, ... Ce mouvement est le phénomène de diffusion.

À température uniforme, le courant de particules dépend en général linéairement du gradient de leur densité. C'est la *loi de Fick*,

$$\boxed{\boldsymbol{J}_N = -D\,\boldsymbol{\nabla} n,} \tag{2.7}$$

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

Dans un milieu isotrope, le tenseur de diffusion est diagonal : $D_{\alpha\beta} = D\delta_{\alpha\beta}$. La formule (1.3) de la théorie générale s'écrit :

$$\boldsymbol{J}_N = L_{NN}\,\boldsymbol{\nabla}\Big(-\frac{\mu}{T}\Big). \tag{2.8}$$

Considérons par exemple le cas d'un mélange fluide binaire dilué, c'est-à-dire à deux constituants, le solvant et le soluté, en équilibre mécanique à pression

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

uniforme, et à température uniforme. Le gradient de potentiel chimique $\nabla\mu$ ne dépend que du gradient de concentration ∇n du soluté :

$$\nabla\mu = \left.\frac{\partial\mu}{\partial n}\right|_T \nabla n. \tag{2.9}$$

La comparaison entre la formule (2.8) et la loi de Fick (2.7) permet alors de relier le coefficient de diffusion D au coefficient cinétique L_{NN} :

$$D = \frac{1}{T}\left.\frac{\partial\mu}{\partial n}\right|_T L_{NN}. \tag{2.10}$$

2.4. Relation d'Einstein

Les coefficients de transport σ (conductivité électrique) et D (coefficient de diffusion) sont tous deux reliés au même coefficient cinétique L_{NN}. En éliminant L_{NN} entre les expressions (2.3) et (2.10) de σ et de D, on obtient :

$$D = \sigma\,\frac{1}{q^2}\left.\frac{\partial\mu}{\partial n}\right|_T. \tag{2.11}$$

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

$$\sigma = nq\mu_D. \tag{2.12}$$

La relation (2.11) s'écrit alors comme une relation entre D et μ_D :

$$\boxed{D = \mu_D\,\frac{n}{q}\left.\frac{\partial\mu}{\partial n}\right|_T.} \tag{2.13}$$

Si le gaz de particules chargées est un gaz classique, la relation entre coefficient de diffusion et mobilité s'écrit

$$\boxed{D = \mu_D\,\frac{kT}{q},} \tag{2.14}$$

où k désigne la constante de Boltzmann. La formule (2.14) est appelée *relation d'Einstein* et joue un rôle important dans le mouvement brownien.

3. Principe de Curie

Dans tous les exemples cités ci-dessus, les effets décrits sont des effets "directs", dans lesquels une affinité produit uniquement un flux de sa quantité conjuguée. Mais une affinité donnée peut également produire des "effets indirects", c'est-à-dire des flux d'autres quantités que sa quantité conjuguée. Nous en verrons des exemples lors de l'étude des effets thermoélectriques.

Dans la plupart des systèmes cependant, les composantes des différents flux ne dépendent pas en fait de toutes les affinités. C'est une conséquence du *principe de Curie* (P. Curie, 1894), dont l'énoncé initial est le suivant : "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".

Toutefois, il faut noter que le principe de Curie ne s'applique sous cette forme simple que si l'effet considéré est unique, ce qui est le cas dans le domaine linéaire que nous étudions ici. Ce ne serait plus nécessairement le cas en présence de termes non linéaires, dont l'existence pourrait entraîner l'apparition de plusieurs solutions différentes. Dans un tel cas, un effet peut avoir moins d'éléments de symétrie que la cause[3].

L'une des conséquences les plus importantes du principe de Curie est que les flux et les affinités dont les ordres tensoriels diffèrent d'une unité (par exemple, scalaire et vecteur) ne peuvent pas être couplés dans un milieu isotrope. Autrement dit, dans un tel milieu, la production d'entropie se sépare en plusieurs termes, dont chacun séparément est positif ou nul. De même, dans un milieu anisotrope, la prise en considération des propriétés de symétrie spatiale permet de réduire le nombre des coefficients cinétiques nécessaires pour relier les composantes cartésiennes des flux à celles des affinités.

4. Relations de réciprocité d'Onsager

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

Ces relations concernent les éléments non diagonaux de la matrice $||L_{ik}||$, qui décrivent des effets "indirects". Elles proviennent de la réversibilité des équations microscopiques du mouvement, c'est-à-dire de leur invariance lorsque l'on y change le signe du temps : $t \to -t$. Les équations microscopiques sont en effet invariantes

[3] Une solution particulière d'un problème peut avoir moins de symétries que les données de ce problème.

par renversement du temps, à condition toutefois de changer en même temps le signe du champ magnétique, s'il y en a un, ou du vecteur rotation, si le système est en rotation. Au niveau macroscopique, si le signe du temps est changé, la cause et l'effet s'interchangent. Avant d'écrire les relations de réciprocité qui en résultent, il convient d'examiner la façon dont se comportent par renversement du temps les densités x_i des variables extensives conservées ainsi que les affinités $\mathcal{F}_i$. De manière générale, l'entropie ne dépendant pas de la direction du temps, la source d'entropie est une fonction impaire de t. Chaque affinité est donc de la parité opposée à celle de son flux conjugué.

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

4.1. Les relations d'Onsager

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

$$\boxed{L_{ik} = L_{ki}.} \tag{4.1}$$

Par exemple, un gradient de température produit un flux d'énergie, mais peut également produire un flux de particules, même lorsque la variable $-\mu/T$ conjuguée du nombre de particules est uniforme. Inversement, même lorsque la température est uniforme, un gradient de potentiel chimique peut produire un flux d'énergie en même temps qu'un flux de particules. Si $\boldsymbol{J}_N$ et $\boldsymbol{J}_E$ désignent les flux de particules et d'énergie, les formules générales (1.3) s'écrivent, dans un milieu isotrope,

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

Les relations d'Onsager prennent ici la forme

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

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

4.2. Les relations d'Onsager-Casimir

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

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

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

4.3. Généralisation

Lorsque les processus irréversibles ont lieu en présence d'un champ magnétique $\boldsymbol{B}$, et/ou dans un système en rotation à la vitesse angulaire $\boldsymbol{\Omega}$, et/ou si les coefficients cinétiques dépendent de paramètres intensifs locaux σ_i impairs par renversement du temps[4], les relations d'Onsager-Casimir s'écrivent, en toute généralité,

$$\boxed{L_{ik}(\boldsymbol{B}, \boldsymbol{\Omega}, \sigma_1, \ldots, \sigma_l) = \epsilon_i\, \epsilon_k\, L_{ki}(-\boldsymbol{B}, -\boldsymbol{\Omega}, -\sigma_1, \ldots, -\sigma_l).} \tag{4.5}$$

Il faut toutefois souligner que, sous cette forme générale, les relations d'Onsager-Casimir relient les coefficients cinétiques de deux systèmes physiques qui diffèrent l'un de l'autre par la valeur des paramètres $\boldsymbol{B}$, et/ou $\boldsymbol{\Omega}$, et/ou σ_i. S'il n'y a ni champ magnétique, ni rotation, ni paramètres intensifs impairs, les relations d'Onsager-Casimir expriment simplement la symétrie ou l'antisymétrie des coefficients cinétiques d'un système donné.

5. Justification des relations d'Onsager

La démonstration détaillée des relations de réciprocité ne peut être établie qu'en mécanique statistique, en faisant le lien avec une description microscopique, par exemple dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire. Nous allons donner ici une justification des relations d'Onsager dans le cas le plus simple, où $\boldsymbol{B} = 0$, $\boldsymbol{\Omega} = 0$, $\sigma_1 = 0, \ldots, \sigma_l = 0$, et où les densités x_i et x_k sont invariantes par renversement du temps. Les relations d'Onsager prennent alors la forme (4.1).

[4] C'est par exemple le cas, dans un fluide, des paramètres intensifs conjugués des composantes de l'impulsion.

5.1. Fluctuations thermodynamiques dans un système couplé à son environnement

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

En 1910, Einstein a eu l'idée, pour calculer la probabilité d'une fluctuation dans un système isolé, d'utiliser la formule fondamentale de Boltzmann pour l'entropie. L'entropie d'un système isolé est proportionnelle au logarithme du nombre d'états microscopiques accessibles : en "inversant" cette formule, on obtient la probabilité d'une fluctuation. Si le système n'est pas isolé, la variation d'entropie à prendre est celle de l'ensemble isolé global constitué par le système et son environnement. Cette variation est égale à la production d'entropie δS_i liée aux changements internes au système[5]. La probabilité d'une telle fluctuation est ainsi donnée par

$$\boxed{w \sim \exp(\frac{\delta S_i}{k}),} \tag{5.1}$$

où k est la constante de Boltzmann.

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

$$w \sim \exp\big[\frac{\delta S}{k} - \frac{1}{k}\sum_i F_i\, \delta X_i\big]. \tag{5.2}$$

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

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

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

---

[5] Nous supposons, comme précédemment, que tous les processus concernant l'environnement sont réversibles, sans production d'entropie.

5.2. Démonstration d'une identité

Revenant au cas général, nous allons tout d'abord montrer que

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

où le symbole $\langle \ldots \rangle$ désigne la moyenne calculée à l'aide de la distribution w. Dans la formule (5.4), les forces généralisées $\mathcal{F}_j$ s'identifient aux fluctuations δF_j des paramètres intensifs associés. On a, d'après la formule (5.2),

$$\frac{\partial w}{\partial F_i} = -\frac{1}{k}\, w\, \delta X_i. \tag{5.5}$$

La définition de la valeur moyenne $\langle \delta X_i \mathcal{F}_j \rangle$,

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

devient, en utilisant la formule (5.5),

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

Or on a l'identité :

$$\frac{\partial}{\partial F_i} \int w\, \mathcal{F}_j \prod_l d(\delta X_l) = \int w \frac{\partial \mathcal{F}_j}{\partial F_i} \prod_l d(\delta X_l) + \int \frac{\partial w}{\partial F_i}\, \mathcal{F}_j \prod_l d(\delta X_l). \tag{5.8}$$

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

$$\int \frac{\partial w}{\partial F_i}\, \mathcal{F}_j \prod_l d(\delta X_l) = \delta_{ij}, \tag{5.9}$$

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

5.3. Régression des fluctuations

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

$$\langle \delta X_i \delta X_k(\tau) \rangle = \langle \delta X_i \delta X_k(-\tau) \rangle, \tag{5.10}$$

et, en utilisant la propriété de stationnarité,

$$\langle \delta X_i \delta X_k(\tau) \rangle = \langle \delta X_i(\tau) \delta X_k \rangle. \tag{5.11}$$

Après dérivation par rapport à τ, il vient :

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

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

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

On déduit de l'équation (5.12) que

$$\sum_j L_{kj} \, \langle \delta X_i \mathcal{F}_j \rangle = \sum_j L_{ij} \, \langle \delta X_k \mathcal{F}_j \rangle. \tag{5.14}$$

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

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

6. Théorème du minimum de la production d'entropie

Parmi les phénomènes irréversibles, il y a une classe importante de processus qui jouent un rôle analogue à celui des états d'équilibre en thermodynamique. Ce sont les processus *stationnaires* soumis à des contraintes extérieures et dans lesquels les variables d'état sont indépendantes du temps. I. Prigogine a montré en 1945 que les états stationnaires hors d'équilibre peuvent être caractérisés par un *minimum de la production d'entropie*. Pour démontrer ce théorème, il faut faire des hypothèses relativement restrictives : le système doit être décrit par des lois linéaires phénoménologiques avec des coefficients cinétiques constants (obéissant aux relations de réciprocité), en présence de conditions aux limites indépendantes du temps.

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

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_e}{dt} + \frac{dS_i}{dt} = 0. \tag{6.1}$$

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

$$\Phi_{[S]} = \frac{dS_e}{dt}, \qquad P_{[S]} = \frac{dS_i}{dt}. \tag{6.2}$$

La production d'entropie est nécessairement positive ou nulle :

$$P_{[S]} = \frac{dS_i}{dt} = \int_V \sigma_S \, dV \geq 0. \tag{6.3}$$

On en déduit :

$$\Phi_{[S]} \leq 0. \tag{6.4}$$

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

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

$$\frac{dP_{[S]}}{dt} \leq 0. \tag{6.5}$$

Comme $P_{[S]} \geq 0$, la vitesse de production d'entropie (6.5) finit toujours par s'annuler. Le système occupe alors un état stationnaire caractérisé par la plus faible production d'entropie compatible avec les conditions aux limites qui lui sont imposées. C'est là l'énoncé du théorème du *minimum de la production d'entropie*, dont la démonstration générale est assez lourde, et dont nous donnerons une illustration à propos des effets thermoélectriques[6].

---

[6] Voir le chapitre 5.

Bibliographie

R. Balian, *From microphysics to macrophysics*, Tome 2, Springer-Verlag, Berlin, 1992.

H.B. Callen, *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*, Seconde édition, Wiley, New York, 1985.

B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer et B. Roulet, *Physique statistique*, Hermann, Paris, 1989.

S.R. de Groot et P. Mazur, *Non-equilibrium thermodynamics*, North-Holland, Amsterdam, 1962.

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

L. Landau et E. Lifchitz, *Physique statistique, première partie*, Troisième édition, Éditions Mir, Moscou, 1984.

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

A. Munster, *Thermodynamique des processus irréversibles*, INSTN et PUF, Paris, 1966.

G. Nicolis et I. Prigogine, *Self-organization in nonequilibrium systems*, Wiley, New York, 1977.

P. Nozières, *Cours du Collège de France*, non publié, 1993-1994.

I. Prigogine, *Thermodynamics of irreversible processes*, Wiley, New York, 1955.

L.E. Reichl, *A modern course in statistical physics*, Arnold, Great Britain, 1980.

J. Sivardière, *La symétrie en mathématiques, physique et chimie*, Presses Universitaires de Grenoble, Grenoble, 1995.

C. Vidal, G. Dewel et P. Borckmans, *Au-delà de l'équilibre*, Hermann, Paris, 1994.

5. Les effets thermoélectriques

1. Définition

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

Pour simplifier, nous supposons ici qu'il existe un seul type de porteurs de charge q, qui sont des électrons de charge $q = e$ $(e < 0)$ dans un métal ou dans un semiconducteur fortement dopé de type n, ou des trous de charge $q = -e$ dans un semiconducteur fortement dopé de type p. Dans un semiconducteur intrinsèque, il faudrait ajouter les contributions des différents types de porteurs.

On suppose que la densité n des porteurs est uniforme. Le conducteur est soumis à une température $T(\boldsymbol{r})$ et à un potentiel électrostatique $\phi(\boldsymbol{r})$ qui peuvent varier d'un point à l'autre de l'échantillon, mais qui restent constants au cours du temps. Comme la densité des porteurs est uniforme, le potentiel chimique local ne dépend de $\boldsymbol{r}$ que *via* la température $T(\boldsymbol{r})$. On le note $\mu[T(\boldsymbol{r})]$. Le potentiel électrochimique local est

$$\overline{\mu}(\boldsymbol{r}) = \mu[T(\boldsymbol{r})] + q\phi(\boldsymbol{r}). \tag{1.1}$$

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

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

$$\begin{aligned} \boldsymbol{J}_N &= L_{NN}\boldsymbol{\nabla}(-\frac{\overline{\mu}}{T}) + L_{NE}\boldsymbol{\nabla}(\frac{1}{T}), \\ \boldsymbol{J}_E &= L_{EN}\boldsymbol{\nabla}(-\frac{\overline{\mu}}{T}) + L_{EE}\boldsymbol{\nabla}(\frac{1}{T}). \end{aligned} \tag{1.2}$$

Comme le nombre de particules et l'énergie sont des grandeurs paires par renversement du temps, la relation de réciprocité d'Onsager est une relation de symétrie, qui s'écrit $L_{EN} = L_{NE}$. Les équations (1.2) déterminent les propriétés de transport du conducteur en régime linéaire. La source d'entropie s'écrit :

$$\sigma_S = \boldsymbol{J}_E.\boldsymbol{\nabla}(\frac{1}{T}) + \boldsymbol{J}_N.\boldsymbol{\nabla}(-\frac{\overline{\mu}}{T}). \tag{1.3}$$

2. Le flux de chaleur

En pratique toutefois, on ne mesure pas expérimentalement le flux d'énergie $\boldsymbol{J}_E$, mais le *flux de chaleur* $\boldsymbol{J}_Q^* = T\boldsymbol{J}_S$, où $\boldsymbol{J}_S$ désigne le flux d'entropie. Ce dernier étant défini par[1] $T\boldsymbol{J}_S = \boldsymbol{J}_E - \overline{\mu}\boldsymbol{J}_N$, on a

$$\boldsymbol{J}_Q^* = \boldsymbol{J}_E - \overline{\mu}\boldsymbol{J}_N. \tag{2.1}$$

Cependant, il faut prendre garde au fait que l'on peut définir le flux de chaleur de deux manières différentes, selon que l'on prend ou non en compte le transport de la chaleur par convection. Le flux de chaleur $\boldsymbol{J}_Q^*$ contient, outre le terme de conduction de la chaleur – noté usuellement $\boldsymbol{J}_Q$ –, un terme décrivant le transport de la chaleur par convection. Comme nous le verrons plus loin, $\boldsymbol{J}_Q^*$ et $\boldsymbol{J}_Q$ sont reliés par

$$\boldsymbol{J}_Q^* = \boldsymbol{J}_Q + s_p T\boldsymbol{J}_N, \tag{2.2}$$

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

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

$$\sigma_S = \boldsymbol{J}_Q^*.\boldsymbol{\nabla}(\frac{1}{T}) - \boldsymbol{J}_N.\frac{1}{T}\boldsymbol{\nabla}\overline{\mu}. \tag{2.3}$$

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

$$\boxed{\begin{aligned} \boldsymbol{J}_N &= -L_{11}\frac{1}{T}\boldsymbol{\nabla}\overline{\mu} + L_{12}\boldsymbol{\nabla}(\frac{1}{T}), \\ \boldsymbol{J}_Q^* &= -L_{21}\frac{1}{T}\boldsymbol{\nabla}\overline{\mu} + L_{22}\boldsymbol{\nabla}(\frac{1}{T}), \end{aligned}} \tag{2.4}$$

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

[1] Voir la formule (5.9) du chapitre 3.

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

$$\begin{aligned} &L_{11} = L_{NN}, \\ &L_{12} = L_{NE} - \overline{\mu} L_{NN}, \qquad L_{21} = L_{EN} - \overline{\mu} L_{NN}, \\ &L_{22} = L_{EE} - \overline{\mu} L_{EN} - \overline{\mu} L_{NE} + \overline{\mu}^2 L_{NN}, \end{aligned} \tag{2.5}$$

et, inversement, par

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

3. Conductivité électrique isotherme

3.1. Loi d'Ohm

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

$$\boldsymbol{J} = q\boldsymbol{J}_N = -qL_{11}\frac{1}{T}\boldsymbol{\nabla}\overline{\mu}, \tag{3.1}$$

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

$$\sigma = \frac{q^2}{T}\,L_{11}. \tag{3.2}$$

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

3.2. Effet Joule

Comme la température est maintenue constante dans le temps, l'énergie dissipée est cédée sous forme de chaleur au milieu extérieur. C'est l'*effet Joule*. La puissance dissipée par unité de volume, $(dQ/dt)_{\text{Joule}}$, est donnée par le bilan d'énergie :

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

En régime uniforme (densité de porteurs, température et champ électrique uniformes), la dépendance spatiale de $\boldsymbol{J}_Q^* + \overline{\mu}\boldsymbol{J}_N$ provient uniquement de celle de $\overline{\mu}$. On a :

$$\boldsymbol{\nabla}\overline{\mu} = -\frac{q^2}{\sigma}\,\boldsymbol{J}_N. \tag{3.4}$$

On en déduit que la puissance dissipée par unité de volume est

$$\boxed{\left.\frac{dQ}{dt}\right|_{\text{Joule}} = \frac{1}{\sigma}\,\boldsymbol{J}^2.} \tag{3.5}$$

La puissance dissipée par effet Joule dépend uniquement de σ.

4. Conductivité thermique en circuit ouvert

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

$$\boldsymbol{\nabla}\overline{\mu} = -\frac{1}{T}\,\frac{L_{12}}{L_{11}}\,\boldsymbol{\nabla}T. \tag{4.1}$$

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

$$\boldsymbol{J}_Q^* = \boldsymbol{J}_Q = -\kappa\boldsymbol{\nabla}T, \tag{4.2}$$

avec

$$\kappa = \frac{1}{T^2}\,\frac{L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21}}{L_{11}}. \tag{4.3}$$

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

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

$$\kappa = \frac{1}{T^2}\,\frac{L_{EE}L_{NN} - L_{NE}L_{EN}}{L_{NN}}. \tag{4.4}$$

Ce résultat est différent de celui qui a été établi au chapitre 4 (formule (2.6)), ce qui traduit le fait que les contextes physiques ne sont pas les mêmes dans les deux cas. La conductivité thermique décrite ici est due aux porteurs de charge dans un conducteur, c'est-à-dire à des particules dont le nombre est conservé. Ce n'était pas le cas au chapitre 4, où l'on décrivait le transport de la chaleur dans un isolant, qui se fait *via* le mouvement de phonons, dont le nombre n'est pas conservé.

5. Effet Seebeck

La conduction électrique comme la conduction thermique sont des effets “directs”. Nous allons maintenant aborder la discussion des effets “indirects”.

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

$$\frac{1}{q}\,\boldsymbol{\nabla}\overline{\mu} = -\epsilon\,\boldsymbol{\nabla}T. \tag{5.1}$$

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

$$\epsilon = \frac{1}{qT}\,\frac{L_{12}}{L_{11}}, \tag{5.2}$$

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

$$\epsilon = \frac{1}{qT}\,\Big(\frac{L_{NE}}{L_{NN}} - \overline{\mu}\Big), \tag{5.3}$$

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

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

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

$$\phi_2 - \phi_1 = \int_{B_1}^{B_2} \boldsymbol{\nabla}\phi . \boldsymbol{dl} = \frac{1}{q}\int_{B_1}^{B_2} \boldsymbol{\nabla}\overline{\mu} . \boldsymbol{dl}, \tag{5.4}$$

l'intégrale étant prise le long du circuit $B_1A_1A_2B_2$. Compte tenu de l'expression (5.1) de $\boldsymbol{\nabla}\overline{\mu}$, il vient

$$\boxed{\phi_2 - \phi_1 = \int_{T_1}^{T_2} (\epsilon' - \epsilon)\, dT.} \tag{5.5}$$

La différence de potentiel $\phi_2 - \phi_1$ correspond à une différence de potentiel électrochimique et se mesure avec un voltmètre très résistant, de manière à ce que le courant dans le circuit soit pratiquement nul. Une fois étalonné, le dispositif permet de mesurer la température du point A_2, celle du point A_1 étant fixée à une température de référence T_1. La mesure est indépendante de la température ambiante à laquelle se trouve le voltmètre.

6. Effet Peltier

L'*effet Peltier*, découvert en 1834, est l'effet indirect inverse de l'effet Seebeck. Il fait en effet intervenir les coefficients cinétiques L_{21} ou L_{EN}.

6.1. Description

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

$$\boldsymbol{J}_Q^* = \Pi\, \boldsymbol{J}. \tag{6.1}$$

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

$$\Pi = \frac{1}{q}\,\frac{L_{21}}{L_{11}}, \tag{6.2}$$

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

$$\Pi = \frac{1}{q}\,\Big(\frac{L_{EN}}{L_{NN}} - \overline{\mu}\Big). \tag{6.3}$$

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 $\boldsymbol{J}$. L'interface reçoit un courant de chaleur $\Pi\,\boldsymbol{J}$ du côté de M et perd un courant de chaleur $\Pi'\,\boldsymbol{J}$ du côté de M'. Il en résulte une absorption ou un dégagement de chaleur à l'interface, qui vaut, par unité de temps et par unité de surface,

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

Ce phénomène est connu sous le nom d'*effet Peltier*. Il est linéaire en $\boldsymbol{J}$: selon le sens du courant, il se produit à la jonction une absorption ou un dégagement de chaleur. En pratique, seule la situation correspondant à une absorption de chaleur présente un intérêt. Des dispositifs réfrigérants basés sur l'effet Peltier sont construits depuis les années 1960. Ils font intervenir des matériaux semiconducteurs.

6.2. Deuxième relation de Kelvin

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

$$\boxed{\Pi = \epsilon\, T.} \tag{6.5}$$

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

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

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

$$\boldsymbol{J}_Q^* = -\kappa \boldsymbol{\nabla} T + \epsilon\, qT \boldsymbol{J}_N. \tag{6.6}$$

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

7. Effet Thomson

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

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

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

$$\boldsymbol{J}_E = \boldsymbol{J}_Q^* + \overline{\mu}\boldsymbol{J}_N = -\kappa\boldsymbol{\nabla}T + (\overline{\mu} + \epsilon\, qT)\boldsymbol{J}_N. \tag{7.1}$$

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

$$\frac{dQ}{dt} = -\boldsymbol{\nabla}.\boldsymbol{J}_E = \kappa\boldsymbol{\nabla}.\boldsymbol{\nabla}T - \boldsymbol{\nabla}.[(\overline{\mu} + \epsilon qT)\boldsymbol{J}_N], \tag{7.2}$$

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

$$\frac{dQ}{dt} = \kappa\boldsymbol{\nabla}.\boldsymbol{\nabla}T - \boldsymbol{J}_N.\boldsymbol{\nabla}(\overline{\mu} + \epsilon\, qT). \tag{7.3}$$

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

$$\boldsymbol{\nabla}\overline{\mu} = -\epsilon\, q\boldsymbol{\nabla}T - \frac{q^2}{\sigma}\,\boldsymbol{J}_N. \tag{7.4}$$

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

$$\frac{dQ}{dt} = \kappa\boldsymbol{\nabla}.\boldsymbol{\nabla}T - qT\boldsymbol{J}_N.\boldsymbol{\nabla}\epsilon + \frac{q^2}{\sigma}\,\boldsymbol{J}_N^2, \tag{7.5}$$

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

$$\frac{dQ}{dt} = \kappa\boldsymbol{\nabla}.\boldsymbol{\nabla}T - T\frac{\partial\epsilon}{\partial T}\,\boldsymbol{J}.\boldsymbol{\nabla}T + \frac{1}{\sigma}\,\boldsymbol{J}^2. \tag{7.6}$$

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

$$\boxed{\left.\frac{dQ}{dt}\right|_{\text{Thomson}} = -\alpha\,\boldsymbol{J}.\boldsymbol{\nabla}T,} \tag{7.7}$$

avec

$$\alpha = T\,\frac{\partial\epsilon}{\partial T}. \tag{7.8}$$

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

On peut noter de plus que

$$\boxed{\alpha = \frac{\partial\Pi}{\partial T} - \epsilon.} \tag{7.9}$$

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

Remarquons que la relation d'Onsager de symétrie entre les coefficients cinétiques ne permet évidemment pas de calculer les trois coefficients de transport σ, κ et ϵ. Il est nécessaire, pour en obtenir des expressions explicites, de recourir à un modèle microscopique du transport, basé par exemple sur l'équation de transport de Boltzmann, ou bien sur la théorie de Kubo de la réponse linéaire.

8. Théorème du minimum de la production d'entropie

La démonstration générale du théorème du minimum de la production d'entropie est assez lourde. C'est la raison pour laquelle nous donnons seulement dans ce cours une illustration de ce théorème dans le cas des effets thermoélectriques.

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

$$\sigma_S = L_{11}\frac{1}{T^2}(\boldsymbol{\nabla}\overline{\mu})^2 - 2L_{12}\frac{1}{T}\boldsymbol{\nabla}\overline{\mu}.\boldsymbol{\nabla}(\frac{1}{T}) + L_{22}\big[\boldsymbol{\nabla}(\frac{1}{T})\big]^2. \tag{8.1}$$

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

$$\boldsymbol{J}_N = -L_{11}\frac{1}{T}\boldsymbol{\nabla}\overline{\mu} + L_{12}\boldsymbol{\nabla}(\frac{1}{T}) = 0. \tag{8.2}$$

Nous allons maintenant montrer que l'on peut retrouver l'équation (8.2) comme résultant de la condition que la production d'entropie σ_S est minimale à gradient de température fixé :

$$\frac{\partial\sigma_S}{\partial(\boldsymbol{\nabla}\overline{\mu}/T)}\bigg|_{\boldsymbol{\nabla}(1/T)} = 0. \tag{8.3}$$

Comme

$$\frac{\partial\sigma_s}{\partial(\boldsymbol{\nabla}\overline{\mu}/T)}\bigg|_{\boldsymbol{\nabla}(1/T)} = -2\big[-L_{11}\frac{1}{T}\boldsymbol{\nabla}\overline{\mu} + L_{12}\boldsymbol{\nabla}(\frac{1}{T})\big] = -2\boldsymbol{J}_N, \tag{8.4}$$

les deux conditions $\boldsymbol{J}_N = 0$ et $\partial\sigma_S/\partial(\boldsymbol{\nabla}\overline{\mu}/T)\big|_{\boldsymbol{\nabla}(1/T)} = 0$ sont équivalentes.

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

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

Bibliographie

R. Balian, *From microphysics to macrophysics*, Tome 2, Springer-Verlag, Berlin, 1992.

H.B. Callen, *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*, Seconde édition, Wiley, New York, 1985.

S.R. de Groot et P. Mazur, *Non-equilibrium thermodynamics*, North-Holland, Amsterdam, 1962.

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

A. Munster, *Thermodynamique des processus irréversibles*, INSTN et PUF, Paris, 1966.

P. Nozières, *Cours du Collège de France*, non publié, 1993–1994.

L.E. Reichl, *A modern course in statistical physics*, Arnold, Great Britain, 1980.

C. Vidal, G. Dewel et P. Borckmans, *Au-delà de l'équilibre*, Hermann, Paris, 1994.

6. Description statistique des systèmes physiques classiques et quantiques

1. Introduction

L'état macroscopique d'un système en équilibre ou en équilibre local peut être paramétré par un certain nombre de variables extensives ou par leurs densités locales. En revanche, à l'échelle microscopique, l'état d'un tel système n'est pas connu exactement. Le nombre de degrés de liberté d'un système macroscopique est en effet si grand qu'il est impossible d'en avoir une description microscopique complète. Comme les grandeurs physiques mesurables expérimentalement sont la plupart du temps des grandeurs macroscopiques, il est nécessaire, pour pouvoir les déduire des propriétés microscopiques, de les traiter comme des moyennes statistiques sur toutes les particules du système. C'est pourquoi, bien que les lois microscopiques soient exactement connues, il est nécessaire d'utiliser des méthodes probabilistes.

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

Ce cours ayant pour but de décrire des propriétés de systèmes hors d'équilibre, nous nous attacherons particulièrement, dans ce chapitre d'introduction, à étudier l'évolution temporelle de ces quantités – fonction de distribution dans l'espace des phases et opérateur densité –, ainsi que des valeurs moyennes auxquelles elles donnent accès.

2. Fonction de distribution dans l'espace des phases

2.1. Espace des phases

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

On peut construire un espace à $6N$ dimensions dans lequel les coordonnées sont $q_1, \ldots, q_{3N}, p_1, \ldots, p_{3N}$. Dans cet espace, appelé *espace des phases*, les coordonnées d'espace et les impulsions jouent des rôles équivalents. Un point de l'espace des phases spécifie complètement l'état microscopique du système des N particules. Quand le système évolue au cours du temps, le point représentatif de son état microscopique se meut dans l'espace des phases d'une manière complètement déterminée par les équations microscopiques du mouvement[1].

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

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

2.2. Ensemble de Gibbs

Lorsque N ou s sont grands[2], à un *état macroscopique*, défini par des conditions macroscopiques données, correspond un nombre extrêmement grand d'états microscopiques. Par exemple, un état macroscopique d'un fluide 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 celles-ci l'énergie totale, est compatible avec ces données macroscopiques. De manière générale, quand on parle d'un système dans un certain état macroscopique, on se réfère en fait à un nombre extrêmement grand d'états microscopiques. En d'autres termes, suivant une formulation proposée par Gibbs, on se réfère, non pas à un système unique, mais à une collection d'un nombre extrêmement grand de systèmes identiques, dans des états microscopiques différents, mais dans le même état macroscopique. Cette collection de systèmes constitue un *ensemble statistique*, appelé également *ensemble de Gibbs*.

Les variables dynamiques d'un système macroscopique peuvent en principe être étudiées en effectuant une *moyenne temporelle* sur les fluctuations engendrées par l'agitation thermique microscopique des degrés de liberté individuels. Toutefois cette moyenne n'est pas toujours facile à effectuer, en particulier pour un système en évolution macroscopique, hors d'équilibre. Suivant l'idée proposée par Gibbs, on peut, au lieu d'étudier un système unique en suivant au cours du temps la trajectoire de son point représentatif dans l'espace des phases, construire un nombre

---

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

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

extrêmement grand $\mathcal{N}$ de copies de ce système, dans un état macroscopique donné, donc possédant les valeurs connues des propriétés macroscopiques citées (l'énergie, le volume, ...), et étudier à un instant donné les propriétés de l'ensemble des points représentatifs correspondant aux différents états microscopiques possibles. On peut ainsi effectuer une *moyenne d'ensemble* des variables dynamiques.

La mécanique statistique est fondée sur le *principe ergodique*, qui consiste à postuler l'équivalence entre moyenne d'ensemble et moyenne temporelle, et dont nous admettrons ici la validité[3].

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

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

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

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

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

$$\int f(q, p, t)\, dq\, dp = 1, \tag{2.2}$$

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

Une fois connue la fonction de distribution dans l'espace des phases, on peut calculer la moyenne d'ensemble – dépendant du temps – d'une variable dynamique[4] $A(q, p)$ comme l'intégrale dans l'espace des phases de cette variable pondérée par la fonction de distribution :

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

[3] La discussion détaillée des problèmes ergodiques sort du cadre de ce cours.

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

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

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

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

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

2.4. Équation de Liouville

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

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \qquad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}. \tag{2.5}$$

Nous allons établir à partir de celles-ci l'équation d'évolution de la fonction de distribution $f(q,p,t)$. Le nombre de points représentatifs contenus dans un volume arbitraire v de l'espace des phases est[5] :

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

La vitesse de changement de ce nombre de points est :

$$\frac{dn}{dt} = \mathcal{N}\int_v \frac{\partial f}{\partial t}\,dq\,dp. \tag{2.7}$$

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

$$\frac{dn}{dt} = -\mathcal{N}\int_S f\,\boldsymbol{u}.\boldsymbol{n}\,dS, \tag{2.8}$$

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

$$\frac{dn}{dt} = -\mathcal{N}\int_v \boldsymbol{\nabla}.(f\,\boldsymbol{u})\,dq\,dp. \tag{2.9}$$

[5] On utilise dans ce calcul la normalisation (2.2).

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

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla}.(f\,\boldsymbol{u}) = 0. \tag{2.10}$$

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

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

ou encore

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

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

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

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

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

La somme intervenant dans l'équation (2.14) est appelée *crochet de Poisson*[6] de H et de f et est désignée habituellement par $\{H, f\}$. L'équation (2.14) s'écrit :

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

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

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

2.5. Formes équivalentes de l'équation de Liouville

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

$$\frac{\partial f}{\partial t} + (\boldsymbol{u}.\boldsymbol{\nabla})\, f + f\, \boldsymbol{\nabla}.\boldsymbol{u} = 0. \tag{2.16}$$

Compte tenu des équations de Hamilton, $\boldsymbol{\nabla}.\boldsymbol{u} = 0$. On a donc l'équation de Liouville

$$\boxed{\frac{df}{dt} = 0,} \tag{2.17}$$

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

$$\frac{d}{dt} \equiv \frac{\partial}{\partial t} + \boldsymbol{u}.\boldsymbol{\nabla}. \tag{2.18}$$

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

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

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

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

$$\mathcal{L}f \equiv -i\{H, f\}. \tag{2.20}$$

L'équation (2.19) s'intègre formellement. La fonction de distribution dans l'espace des phases est, à l'instant t,

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

3. Valeurs moyennes des observables classiques

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

3.1. Les deux points de vue

Le premier point de vue est celui que nous venons de décrire : l'évolution temporelle de la fonction de distribution dans l'espace des phases $f(q,p,t)$ est gouvernée par l'équation de Liouville. La moyenne d'ensemble d'une variable dynamique $A(q,p)$ est donnée par la formule (2.3), soit, en utilisant la normalisation (2.4),

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

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

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

Dans le second point de vue, les coordonnées et les impulsions généralisées évoluent au cours du temps – la dépendance en temps de ces quantités étant régie par les équations de Hamilton, et, par suite, la variable dynamique $A(t) \equiv A[q(t),p(t)]$ elle-même évolue au cours du temps. On a, dans ce point de vue,

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

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

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

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

$$\frac{dA}{dt} = \{H, A\}, \tag{3.5}$$

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

$$\boxed{\frac{dA}{dt} = i\mathcal{L}A.} \tag{3.6}$$

Cette dernière équation s'intègre formellement. La variable dynamique A est, à l'instant t,

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

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

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

expression qui peut s'écrire aussi

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

Il est important de noter la différence de signe entre les équations d'évolution de la fonction de distribution (formule (2.19)) et d'une variable dynamique (formule (3.6)) dans les deux points de vue décrits ci-dessus.

3.2. Équivalence des deux points de vue

Les points de vue que nous venons de décrire sont en fait les analogues classiques des points de vue connus en mécanique quantique sous les noms respectifs de *représentation de Schrödinger* et de *représentation de Heisenberg*[7]. Ces deux points de vue sont équivalents, en ce sens qu'ils conduisent aux mêmes résultats pour les valeurs moyennes des grandeurs physiques.

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

$$-\int A\,\mathcal{L}\, f\, dq\, dq = \int \mathcal{L}\, A\, f\, dq\, dp, \tag{3.10}$$

propriété qui s'écrit, de manière plus explicite,

$$\int A\,\{H, f\}\, dq\, dp = -\int \{H, A\}\, f\, dq\, dp. \tag{3.11}$$

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

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

La propriété (3.10) permet ainsi de transférer la dépendance en temps de la fonction de distribution aux variables dynamiques, et *vice-versa*. Ceci démontre l'identité des expressions (3.2) et (3.9) de $\langle A(t)\rangle$, autrement dit l'équivalence entre les deux points de vue en ce qui concerne le calcul des valeurs moyennes de grandeurs physiques.

---

[7] Voir la Section 5.

4. Opérateur densité

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

4.1. États purs et mélanges statistiques

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

$$|\phi\rangle = \sum_n C_n\,|\phi_n\rangle, \tag{4.1}$$

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

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

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

$$\sum_i p_i = 1. \tag{4.3}$$

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

$$\langle A\rangle = \sum_i p_i\,\langle\psi_i|A|\psi_i\rangle. \tag{4.4}$$

4.2. Opérateur densité

Revenons à l'expression (4.4) de la valeur moyenne d'une grandeur physique. Les états $\{|\psi_i\rangle\}$ du mélange statistique se décomposent sur la base orthonormée $\{|\phi_n\rangle\}$:

$$|\psi_i\rangle = \sum_n C_{ni}\,|\phi_n\rangle. \tag{4.5}$$

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

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

On définit alors l'*opérateur densité* ρ comme

$$\boxed{\rho = \textstyle\sum_i |\psi_i\,\rangle p_i\,\langle\psi_i|.} \tag{4.7}$$

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

$$\rho_{mn} = \langle\phi_m|\rho|\phi_n\rangle = \sum_i p_i\, C^*_{ni} C_{mi}. \tag{4.8}$$

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

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

c'est-à-dire

$$\boxed{\langle A\rangle = \mathrm{Tr}\,(\rho A).} \tag{4.10}$$

La condition de normalisation (4.3) implique que

$$\mathrm{Tr}\,\rho = \sum_n \langle\phi_n|\rho|\phi_n\rangle = \sum_i p_i \sum_n |C_{ni}|^2 = \sum_i p_i = 1. \tag{4.11}$$

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

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

4.3. Équation de Liouville-von Neumann

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

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

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

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

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

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

Dans l'équation (4.14), $\mathcal{L}$ est l'*opérateur de Liouville* quantique[8], défini par son action sur ρ,

$$\mathcal{L}\rho = \frac{1}{\hbar}\,[H, \rho]. \tag{4.15}$$

L'équation (4.14) s'intègre formellement. Nous supposons à partir de maintenant que la hamiltonien H ne dépend pas du temps. L'opérateur densité est alors, à l'instant t,

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

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

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

$$\begin{aligned} \rho_{nn}(t) &= \rho_{nn}(t=0), \\ \rho_{mn}(t) &= \rho_{mn}(t=0)\,e^{-i(E_m-E_n)t/\hbar}. \end{aligned} \tag{4.16}$$

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

5. Valeurs moyennes des observables quantiques

On considère une grandeur physique A (observable) du système, dont on cherche à calculer en fonction du temps la valeur moyenne $\langle A(t)\rangle$. En mécanique quantique comme en mécanique classique, on peut adopter deux points de vue différents pour calculer cette moyenne.

---

[8] L'opérateur de Liouville agit en réalité, non pas dans l'espace des états, mais dans l'espace des opérateurs : c'est la raison pour laquelle on le désigne quelquefois comme un *superopérateur*.

5.1. Les deux points de vue

Le premier point de vue est connu sous le nom de *représentation de Schrödinger* : l'opérateur densité évolue au cours du temps selon l'équation de Liouville-von Neumann. La moyenne de A est donnée par

$$\langle A(t)\rangle = \mathrm{Tr}\,\big(\rho(t)\,A\big), \tag{5.1}$$

c'est-à-dire par

$$\boxed{\langle A(t)\rangle = \mathrm{Tr}\,\big(e^{-iHt/\hbar}\,\rho(t=0)\,e^{iHt/\hbar}\,A\big).} \tag{5.2}$$

Dans le second point de vue, connu sous le nom de *représentation de Heisenberg*, l'équation d'évolution d'une observable A est l'équation de Heisenberg,

$$i\hbar\,\frac{dA}{dt} = [A, H], \tag{5.3}$$

qui s'écrit aussi, en utilisant l'opérateur de Liouville $\mathcal{L}$,

$$\boxed{\frac{dA}{dt} = i\mathcal{L}A.} \tag{5.4}$$

Cette dernière équation s'intègre formellement. La grandeur A est, à l'instant t,

$$A(t) = e^{i\mathcal{L}t}\,A = e^{iHt/\hbar}\,A\,e^{-iHt/\hbar}. \tag{5.5}$$

Ici encore, grâce à l'utilisation de l'opérateur de Liouville, il y a une analogie formelle complète avec l'expression classique correspondante (3.7). Dans le point de vue de Heisenberg, la valeur moyenne d'une observable A se calcule comme

$$\langle A(t)\rangle = \mathrm{Tr}\,\big(\rho(t=0)A(t)\big), \tag{5.6}$$

ce qui donne

$$\boxed{\langle A(t)\rangle = \mathrm{Tr}\,\big(\rho(t=0)\,e^{iHt/\hbar}\,A\,e^{-iHt/\hbar}\big).} \tag{5.7}$$

En mécanique quantique aussi, il faut noter la différence de signe entre les équations d'évolution de l'opérateur densité (formule (4.14)) et d'une observable (formule (5.4)) dans les représentations de Schrödinger et de Heisenberg.

5.2. Équivalence des deux points de vue

Les deux points de vue sont équivalents : ils donnent les mêmes résultats pour les valeurs moyennes des grandeurs physiques. Les expressions (5.2) et (5.7) de $\langle A(t)\rangle$ sont en effet identiques, ce que l'on vérifie immédiatement en utilisant l'invariance de la trace par permutation circulaire des opérateurs.

6. Fonction de distribution et opérateur densité pour un système à l'équilibre thermique

Des formes particulièrement importantes de la fonction de distribution dans l'espace des phases ainsi que de l'opérateur densité sont celles qui décrivent un système à l'équilibre thermique, dans l'*ensemble canonique* (dans lequel le système peut échanger de la chaleur avec un thermostat), ou dans l'*ensemble grand canonique* (dans lequel le système peut échanger de la chaleur et des particules avec un réservoir).

6.1. Équilibre canonique

L'opérateur densité (ou la fonction de distribution) d'un système de hamiltonien H, en équilibre avec un thermostat à la température T, est l'opérateur densité (ou la fonction de distribution) *canonique*

$$\boxed{\rho = Z^{-1}\, e^{-\beta H}, \qquad \beta = (kT)^{-1},} \tag{6.1}$$

où k est la constante de Boltzmann.

Pour un système quantique, la fonction de partition Z est donnée par

$$Z = \mathrm{Tr}\, e^{-\beta H}. \tag{6.2}$$

La trace porte sur tous les états du système.

En mécanique classique, la trace devient une intégrale sur l'espace des phases. La fonction de partition d'un système classique de N particules dans un espace à 3 dimensions s'écrit

$$Z = \frac{1}{N!h^{3N}} \int e^{-\beta H}\, dq\, dp. \tag{6.3}$$

6.2. Équilibre grand canonique

Dans l'ensemble grand canonique, le nombre de particules peut varier. L'opérateur densité (ou la fonction de distribution) d'un système de hamiltonien H, en équilibre avec un réservoir de température T et de potentiel chimique μ, est l'opérateur densité (ou la fonction de distribution) *grand canonique*

$$\boxed{\rho = \Xi^{-1}\, e^{-\beta(H-\mu N)}.} \tag{6.4}$$

Pour un système quantique, la grande fonction de partition Ξ est donnée par

$$\Xi = \mathrm{Tr}\, e^{-\beta(H-\mu N)}. \tag{6.5}$$

La trace porte sur tous les états avec toutes les valeurs possibles du nombre de particules.

Pour obtenir la grande fonction de partition d'un système classique, on peut par exemple utiliser la relation générale

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N}\, Z_N, \tag{6.6}$$

dans laquelle on prend pour Z_N la fonction de partition classique d'un système de N particules.

Bibliographie

R. Balian, *From microphysics to macrophysics*, Tome 1, Springer-Verlag, Berlin, 1991.

P.M. Chaikin et T.C. Lubensky, *Principles of condensed matter physics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.

C. Cohen-Tannoudji, B. Diu et F. Laloë, *Mécanique quantique*, Tome 1, Hermann, Paris, 1988.

S. Dattagupta, *Relaxation phenomena in condensed matter physics*, Academic Press, Orlando, 1987.

H. Grabert, *Projection operator techniques in nonequilibrium statistical mechanics*, Springer Tracts in Modern Physics **95**, Springer-Verlag, Berlin, 1982.

R. Kubo, M. Toda et N. Hashitsume, *Statistical physics II : nonequilibrium statistical mechanics*, Seconde édition, Springer-Verlag, Berlin, 1991.

L. Landau et E. Lifchitz, *Mécanique*, Quatrième édition, Éditions Mir, Moscou, 1982.

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

M. Toda, R. Kubo et N. Saitô, *Statistical physics I : equilibrium statistical mechanics*, Seconde édition, Springer-Verlag, Berlin, 1992.

7. Les fonctions de distribution d'un gaz classique dilué et leur évolution

1. Le problème de la théorie cinétique

Le système auquel l'on s'intéresse dans la théorie cinétique classique des gaz est un gaz *dilué* de N molécules identiques de masse m contenu dans une boîte de volume V. Le gaz est suffisamment dilué pour être presque *parfait* : la distance moyenne entre molécules, $d \sim (V/N)^{1/3}$, est grande devant la portée des forces intermoléculaires, r_0, de sorte que les molécules sont la plupart du temps libres et indépendantes[1]. Nous analyserons l'influence des collisions, qui redistribuent l'énergie entre les molécules, et jouent ainsi un rôle essentiel dans l'évolution du gaz vers l'équilibre macroscopique. Seules seront prises en compte les *collisions binaires* : celles qui font intervenir plus de deux molécules à la fois seront négligées, ce qui est tout à fait légitime dans un gaz dilué. On suppose aussi que les molécules n'ont pas de structure interne : ce sont des molécules monoatomiques. Ceci implique l'élasticité des collisions, tout transfert d'énergie à des degrés de liberté internes étant exclu.

On se place dans le cas où la température est suffisamment élevée et la densité 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* $\lambda = h/\sqrt{2\pi mkT}$, sont petites comparées à la distance intermoléculaire moyenne :

$$\frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}} \ll \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}. \tag{1.1}$$

Chaque molécule peut alors être considérée comme une particule *classique* avec une position et une impulsion bien définies. Les particules sont cependant traitées comme indiscernables.

Le gaz est alors décrit en mécanique classique par un hamiltonien H dépendant des coordonnées et des impulsions de toutes les molécules. Les équations microscopiques du mouvement sont les équations de Hamilton. Dans la pratique, l'étude au moyen de ces équations d'un gaz macroscopique – pour lequel $N \sim 10^{23}$ – est

[1] Plus précisément, un gaz est dit parfait lorsque l'énergie potentielle d'interaction entre les molécules est négligeable devant leur énergie cinétique. À température fixée, cette approximation est d'autant meilleure que le gaz est plus dilué.

clairement tout à fait impossible, et il est nécessaire de recourir à une description macroscopique. Les gaz classiques dilués sont historiquement les premiers systèmes à avoir été étudiés dans le cadre de la mécanique statistique, c'est-à-dire du passage de la description microscopique à une description macroscopique.

La plupart des propriétés d'un gaz classique dilué, qu'il soit en équilibre thermodynamique ou hors d'équilibre, sont convenablement décrites au moyen de la *fonction de distribution à une particule* $f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}, t)$. Par définition,

$$f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}, t)\, d\boldsymbol{r}\, d\boldsymbol{p} \tag{1.2}$$

représente le nombre de molécules qui, à l'instant t, ont une position dans un élément de volume $d\boldsymbol{r}$ centré en $\boldsymbol{r}$ et une impulsion dans un élément de volume $d\boldsymbol{p}$ centré en $\boldsymbol{p}$. Dans le chapitre 8, nous établirons l'*équation de Boltzmann*, qui, sous certaines hypothèses, est l'équation d'évolution de la fonction de distribution à une particule dans un gaz classique dilué.

Avant de passer à cette étude, il est utile de définir un cadre un peu plus général dans lequel on introduit diverses fonctions de distribution à une, deux, ..., particules ainsi que la structure générale de leurs équations d'évolution.

2. Fonction de distribution dans l'espace des phases et équation de Liouville pour un gaz classique de N particules ponctuelles indiscernables

Comme nous l'avons vu au chapitre 6, 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 – désignée de manière abrégée par $f(q, p, t)$ –, permet de calculer la moyenne d'ensemble d'une variable dynamique quelconque $A(q, p)$ comme l'intégrale dans l'espace des phases de cette variable pondérée par la fonction de distribution :

$$\langle A(q,p)\rangle(t) = \frac{\int A(q,p)\, f(q,p,t)\, dq\, dp}{\int f(q,p,t)\, dq\, dp}. \tag{2.1}$$

Pour un gaz classique de N molécules ponctuelles, considérées comme des particules indiscernables de positions $\boldsymbol{r}_i$ et d'impulsions $\boldsymbol{p}_i$ $(i = 1, \ldots, N)$, la fonction de distribution dans l'espace des phases à $6N$ dimensions, $f(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{p}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_N, \boldsymbol{p}_N, t)$, est normalisée par la condition

$$\frac{1}{N!h^{3N}} \int f(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{p}_1 \ldots, \boldsymbol{r}_N, \boldsymbol{p}_N, t)\, d\boldsymbol{r}_1\, d\boldsymbol{p}_1 \ldots d\boldsymbol{r}_N\, d\boldsymbol{p}_N = 1. \tag{2.2}$$

En utilisant les notations condensées

$$d\Omega_i = d\boldsymbol{r}_i\, d\boldsymbol{p}_i\, (i = 1, \ldots, N), \qquad d\tau_N = \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^{N} \frac{d\Omega_i}{h^3}, \tag{2.3}$$

on peut réécrire la condition de normalisation (2.2) sous la forme plus compacte

$$\int f(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{p}_1 \ldots, \boldsymbol{r}_N, \boldsymbol{p}_N, t)\, d\tau_N = 1. \tag{2.4}$$

La fonction de distribution obéit à l'équation de Liouville $df/dt = 0$, que nous nous proposons d'écrire de manière plus explicite, compte tenu du hamiltonien du gaz.

2.1. Le hamiltonien du gaz

Le gaz est dilué, et les interactions entre molécules sont supposées limitées aux collisions binaires. Ces interactions sont décrites par un potentiel de paire u dépendant de la distance mutuelle des molécules.

Ces dernières sont également soumises, d'une part, à un potentiel scalaire $\phi(\boldsymbol{r}, t)$ tenant compte de la présence éventuelle d'un champ extérieur, électrique ou gravitationnel, et, d'autre part, éventuellement, à un potentiel vecteur électromagnétique $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}, t)$.

Le hamiltonien des N particules de masse m et de charge q s'écrit :

$$H_N = \sum_{i=1}^{N} \frac{[\boldsymbol{p}_i - q\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_i, t)]^2}{2m} + \sum_{i=1}^{N} \phi(\boldsymbol{r}_i, t) + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i<j}}^{N} u(|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|). \tag{2.5}$$

Pour un tel système, l'équation de Liouville est de la forme :

$$\boxed{\frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{i=1}^{N} \dot{\boldsymbol{r}}_i . \boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}_i} f + \sum_{i=1}^{N} \dot{\boldsymbol{p}}_i . \boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{p}_i} f = 0.} \tag{2.6}$$

Dans cette équation, $\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}_i}$ désigne le gradient par rapport aux variables de position, tandis que $\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{p}_i}$ désigne le gradient par rapport aux variables d'impulsion. S'il est clair que, dans l'équation (2.6), $\dot{\boldsymbol{r}}_i$ représente la vitesse de la particule i, il apparaît en revanche nécessaire d'expliciter ce que représente $\dot{\boldsymbol{p}}_i$, tout d'abord pour des particules sans interactions, puis pour des particules en présence d'interactions de paire. Nous commencerons par étudier le cas d'une particule unique.

2.2. Équations du mouvement pour une particule unique dans un champ électromagnétique

Le hamiltonien d'une particule unique de masse m et de charge q en présence des potentiels scalaire et vecteur $\phi(\boldsymbol{r}, t)$ et $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}, t)$ s'écrit

$$h(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}) = \frac{[\boldsymbol{p} - q\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}, t)]^2}{2m} + q\phi(\boldsymbol{r}, t). \tag{2.7}$$

Les champs électrique et magnétique sont obtenus à partir des potentiels scalaire et vecteur comme

$$\begin{aligned} \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t) &= -\boldsymbol{\nabla}\phi(\boldsymbol{r},t) + \frac{\partial \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t)}{\partial t}, \\ \boldsymbol{B}(\boldsymbol{r},t) &= \boldsymbol{\nabla}\times\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t). \end{aligned} \tag{2.8}$$

L'ensemble des deux potentiels $\phi(\boldsymbol{r},t)$ et $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t)$ constitue une *jauge*. La jauge n'est pas unique : les potentiels $\phi'(\boldsymbol{r},t)$ et $\boldsymbol{A}'(\boldsymbol{r},t)$, définis par

$$\begin{aligned} \phi'(\boldsymbol{r},t) &= \phi(\boldsymbol{r},t) - \frac{\partial}{\partial t}\,\chi(\boldsymbol{r},t), \\ \boldsymbol{A}'(\boldsymbol{r},t) &= \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t) + \boldsymbol{\nabla}\chi(\boldsymbol{r},t), \end{aligned} \tag{2.9}$$

où $\chi(\boldsymbol{r},t)$ est une fonction quelconque de $\boldsymbol{r}$ et de t, décrivent le même champ électromagnétique que les potentiels $\phi(\boldsymbol{r},t)$ et $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t)$. Plusieurs choix de jauge sont possibles pour un champ électromagnétique donné.

Les équations de Hamilton s'écrivent

$$\frac{d\boldsymbol{r}}{dt} = \boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{p}} h. \tag{2.10}$$

et

$$\frac{d\boldsymbol{p}}{dt} = -\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}} h. \tag{2.11}$$

Tout d'abord, l'équation (2.10), qui se réécrit

$$\frac{d\boldsymbol{r}}{dt} = \frac{\boldsymbol{p} - q\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t)}{m}, \tag{2.12}$$

montre qu'en présence d'un potentiel vecteur $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t)$ la relation entre l'impulsion $\boldsymbol{p}$ et la vitesse $\boldsymbol{v} = d\boldsymbol{r}/dt$ d'une particule n'est pas simplement $\boldsymbol{p} = m\boldsymbol{v}$, comme en l'absence de potentiel vecteur, mais

$$\boxed{\boldsymbol{p} = m\boldsymbol{v} + q\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t).} \tag{2.13}$$

La quantité de mouvement $m\boldsymbol{v}$ est une grandeur physique véritable, indépendante de la jauge. En effet, en présence de champs électrique et magnétique, $m\,d\boldsymbol{v}/dt$ est égal à la force de Lorentz

$$m\frac{d\boldsymbol{v}}{dt} = q\,[\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t) + \boldsymbol{v}\times\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r},t)], \tag{2.14}$$

qui ne fait intervenir que les champs, et non les potentiels. L'équation (2.13) montrer qu'en revanche, l'impulsion $\boldsymbol{p}$ dépend de la jauge choisie.

L'équation (2.11), quant à elle, permet de donner une expression explicite de $d\boldsymbol{p}/dt$ en fonction des potentiels scalaire et vecteur. Pour trouver $d\boldsymbol{p}/dt$, on peut par exemple, en partant de l'expression (2.7) du hamiltonien à une particule h et de l'équation (2.11), écrire, pour la composante p_x de l'impulsion,

$$\frac{dp_x}{dt} = -q\frac{\partial\phi(\boldsymbol{r},t)}{\partial x} + q\boldsymbol{v}.\frac{\partial \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t)}{\partial x}. \tag{2.15}$$

Ce résultat peut s'obtenir également (un peu moins directement) de la manière suivante. On déduit de l'équation (2.13) que

$$\frac{d\boldsymbol{p}}{dt} = m\,\frac{d\boldsymbol{v}}{dt} + q\,\frac{d\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t)}{dt}, \tag{2.16}$$

égalité qui s'écrit aussi sous la forme

$$\frac{d\boldsymbol{p}}{dt} = m\,\frac{d\boldsymbol{v}}{dt} + q\,\frac{\partial\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t)}{\partial t} + q\,(\boldsymbol{v}.\boldsymbol{\nabla})\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t). \tag{2.17}$$

Par suite, en utilisant l'expression (2.14) de $m\,d\boldsymbol{v}/dt$, on obtient

$$\frac{d\boldsymbol{p}}{dt} = q\,[\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t) + \boldsymbol{v}\times\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r},t)] + q\,\frac{\partial\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t)}{\partial t} + q\,(\boldsymbol{v}.\boldsymbol{\nabla})\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t). \tag{2.18}$$

L'expression de $d\boldsymbol{p}/dt$ fait donc intervenir les potentiels scalaire et vecteur :

$$\frac{d\boldsymbol{p}}{dt} = -q\boldsymbol{\nabla}\phi(\boldsymbol{r},t) + q\,\boldsymbol{v}\times(\boldsymbol{\nabla}\times\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t)) + q\,(\boldsymbol{v}.\boldsymbol{\nabla})\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t). \tag{2.19}$$

On retrouve bien, pour dp_x/dt, l'expression (2.15). On écrira dans la suite $d\boldsymbol{p}/dt = \boldsymbol{X}$, où $\boldsymbol{X}$ représente la force due aux potentiels scalaire et vecteur, différente de la force de Lorentz, et dont l'expression explicite figure au second membre de l'équation (2.19).

2.3. Équation de Liouville pour des particules sans interactions

Dans le cas simple où les particules n'interagissent pas, le hamiltonien H_N se réduit à une somme de termes à une particule :

$$H_N = \sum_{i=1}^{N} h(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{p}_i). \tag{2.20}$$

Pour un gaz classique de particules sans interactions, l'équation de Liouville (2.6) s'écrit par conséquent sous la forme

$$\boxed{\frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{i=1}^{N}\boldsymbol{v}_i.\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}_i} f + \sum_{i=1}^{N}\boldsymbol{X_i}.\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{p}_i} f = 0,} \tag{2.21}$$

où $\boldsymbol{v}_i$ désigne la vitesse de la particule i et $\boldsymbol{X}_i$ la force due aux potentiels scalaire et vecteur agissant sur celle-ci. L'opérateur de Liouville, défini par son action sur la fonction de distribution ($\partial f/\partial t = -i\mathcal{L}f$), est donc :

$$\mathcal{L} = -i\left(\sum_{i=1}^{N}\boldsymbol{v}_i.\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}_i} + \sum_{i=1}^{N}\boldsymbol{X_i}.\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{p}_i}\right). \tag{2.22}$$

2.4. Équation de Liouville pour des particules effectuant des collisions binaires

Lorsque l'on prend en compte les collisions binaires entre particules, c'est-à-dire les interactions de paire, la force agissant sur la particule i est la somme de la force $\boldsymbol{X}_i$ et des forces exercées par les autres particules. Revenant à la forme (2.5) du hamiltonien H_N, on réécrit alors l'équation de Liouville (2.6) sous la forme

$$\boxed{\frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{v}_i . \boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}_i} f + \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{F}_{\boldsymbol{i}} . \boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{p}_i} f = 0,} \tag{2.23}$$

où la force $\boldsymbol{F}_i$ s'exerçant sur la particule i est

$$\boldsymbol{F}_i = \boldsymbol{X}_i + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N} \boldsymbol{X}_{ij}. \tag{2.24}$$

Dans l'équation (2.24), $\boldsymbol{X}_i$ désigne, comme précédemment, la force due aux potentiels scalaire et vecteur, et $\boldsymbol{X}_{ij} = -\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}_i} u(|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|)$ désigne la force exercée par la particule j sur la particule i.

3. Fonctions de distribution réduites et hiérarchie BBGKY

De manière générale, on peut, une fois connue la fonction de distribution dans l'espace des phases $f(q,p,t)$, calculer la moyenne d'ensemble $\langle A(t) \rangle$ de n'importe quelle variable dynamique $A(q,p)$ à partir de la formule (2.1).

3.1. Fonctions de distribution réduites

Dans un gaz classique de N molécules ponctuelles, traitées comme des particules indiscernables de positions $\boldsymbol{r}_i$ et d'impulsions $\boldsymbol{p}_i$ $(i = 1, \ldots, N)$, et dans lequel les interactions entre molécules sont limitées aux collisions binaires, les variables dynamiques intéressantes en pratique sont, soit des fonctions des coordonnées et des impulsions d'un petit nombre de particules, soit des sommes de fonctions de ce type.

Par exemple, l'énergie cinétique totale du gaz est la somme des énergies cinétiques individuelles $[\boldsymbol{p}_i - q\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_i, t)]^2/2m$ (variables dynamiques à une particule). De même, les interactions entre les molécules étant limitées aux collisions binaires, l'énergie potentielle totale du gaz est la somme des énergies potentielles dans le champ extérieur (variables dynamiques à une particule) et des énergies potentielles de paire (variables dynamiques à deux particules). Les valeurs moyennes de l'énergie cinétique totale et de l'énergie potentielle totale s'obtiennent comme

$$\langle E_c(t) \rangle = \int \left[\sum_{i=1}^{N} \frac{[\boldsymbol{p}_i - q\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_i, t)]^2}{2m} \right] f(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{p}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_N, \boldsymbol{p}_N, t)\, d\tau_N \tag{3.1}$$

et

$$\langle E_p(t)\rangle = \int \left[\sum_{i=1}^{N} \phi(\boldsymbol{r}_i, t) + \sum_{\substack{i,j=1\\ i<j}}^{N} u(|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|)\right] f(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{p}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_N, \boldsymbol{p}_N, t)\, d\tau_N. \quad (3.2)$$

Clairement, pour calculer des moyennes de ce type, il n'est pas nécessaire de connaître la fonction de distribution complète $f(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{p}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_N, \boldsymbol{p}_N, t)$. Celle-ci contient en effet, outre l'information pertinente, des informations sur les corrélations entre trois, quatre, ..., particules. Il suffit en fait de connaître les *fonctions de distribution réduites* à une et à deux particules, $f^{(1)}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{p}_1, t)$ et $f^{(2)}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{p}_2, t)$, définies par

$$f^{(1)}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{p}_1, t) = \frac{1}{h^{3N}} \frac{1}{(N-1)!} \int f(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{p}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_N, \boldsymbol{p}_N, t)\, d\Omega_2 \ldots d\Omega_N \quad (3.3)$$

et

$$f^{(2)}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{p}_2, t) = \frac{1}{h^{3N}} \frac{1}{(N-2)!} \int f(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{p}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_N, \boldsymbol{p}_N, t)\, d\Omega_3 \ldots d\Omega_N. \quad (3.4)$$

On a les relations

$$\int f^{(1)}\, d\Omega_1 = N, \qquad \int f^{(2)}\, d\Omega_1\, d\Omega_2 = N(N-1), \qquad (N-1)\, f^{(1)} = \int f^{(2)}\, d\Omega_2. \quad (3.5)$$

Plus généralement, on peut introduire les fonctions de distribution réduites à un nombre quelconque n de particules $(1 \leq n \leq N)$, $f^{(n)}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{p}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_n, \boldsymbol{p}_n, t)$, définies par

$$f^{(n)}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{p}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_n, \boldsymbol{p}_n, t) = \frac{1}{h^{3N}} \frac{1}{(N-n)!} \int f(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{p}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_N, \boldsymbol{p}_N, t)\, d\Omega_{n+1} \ldots d\Omega_N. \quad (3.6)$$

Ainsi, $f^{(n)}$ est proportionnelle à la densité de probabilité de trouver à l'instant t une molécule en $\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{p}_1$, une autre en $\boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{p}_2$, ..., et une n-ième en $\boldsymbol{r}_n, \boldsymbol{p}_n$, quelles que soient les positions et impulsions des $(N-n)$ autres molécules. Les fonctions de distribution ainsi introduites sont bien sûr appelées *réduites* parce qu'elles ne dépendent que d'un nombre limité de paramètres.

Les fonctions de distribution réduites les plus utiles en pratique – et les plus simples à manipuler – sont $f^{(1)}$ et $f^{(2)}$. Nous allons ici établir les équations d'évolution pour ces deux quantités dans un gaz dilué, dans lequel les seules interactions entre molécules prises en compte sont les interactions de paire.

3.2. Équation d'évolution de $f^{(1)}$: cas sans collisions

Dans le cas de particules sans interactions, l'équation de Liouville pour la fonction de distribution complète f est l'équation (2.21). Pour en déduire une équation d'évolution pour $f^{(1)}$, on intègre cette équation sur $d\Omega_2 \ldots d\Omega_N$ dans tout l'espace des phases.

Le calcul repose sur la propriété suivante : la fonction de distribution dans l'espace des phases f s'annule lorsque l'un de ses arguments (excepté t) devient infini. C'est là une condition mathématiquement nécessaire, puisque f doit être normalisable. Physiquement, le fait que f s'annule lorsque la particule atteint les parois du récipient traduit l'impossibilité pour la particule de quitter le récipient (il lui faudrait acquérir une énergie potentielle infinie). De même, le fait que f s'annule lorsque l'impulsion devient infinie correspond à l'impossibilité pour la particule d'acquérir une énergie cinétique infinie. Tous les termes dans lesquels la présence d'une dérivée permet de réduire d'une unité le nombre d'intégrations successives conduiront à un résultat nul en vertu de la propriété énoncée ci-dessus.

On peut montrer ainsi que les termes du premier membre de l'équation de Liouville (2.21) donnent après intégration sur $d\Omega_2 \ldots d\Omega_N$ une contribution égale à

$$(N-1)! \left\{ \frac{\partial f^{(1)}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{p}_1, t)}{\partial t} + \boldsymbol{v}_1 . \boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}_1} f^{(1)}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{p}_1, t) + \boldsymbol{X}_1 . \boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{p}_1} f^{(1)}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{p}_1, t) \right\} . \tag{3.7}$$

En l'absence de collisions, la fonction de distribution à une particule obéit donc à l'équation d'évolution

$$\boxed{\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t} + \boldsymbol{v}_1 . \boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}_1} f^{(1)} + \boldsymbol{X}_1 . \boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{p}_1} f^{(1)} = 0.} \tag{3.8}$$

L'équation (3.8) est une simple équation de conservation. Elle est identique à l'équation de Liouville d'un système qui se réduirait à une particule unique et dont l'espace des phases aurait donc 6 dimensions.

3.3. Équation d'évolution de $f^{(1)}$ en présence des collisions binaires. Hiérarchie BBGKY

On part maintenant de l'équation de Liouville (2.23). Les interactions de paire donnent une contribution supplémentaire à $\partial f^{(1)}/\partial t$ égale à

$$\frac{1}{(N-1)!} \int \sum_{i=1}^{N} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N} \boldsymbol{X}_{ij} . \boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{p}_i} f \, d\Omega_2 \ldots d\Omega_N . \tag{3.9}$$

Cette contribution est une somme de $(N-1)$ termes, correspondant aux diverses valeurs de l'indice j. Ces termes sont tous égaux, car, les particules étant indiscernables, la fonction de distribution f est symétrique par rapport à ses divers arguments. Compte tenu de la définition (3.4) de $f^{(2)}$, la contribution d'un terme, après intégration sur $d\Omega_3 \dots d\Omega_N$, est égale à

$$\frac{1}{N-1} \int \boldsymbol{X}_{12}.\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{p}_1} f^{(2)}\, d\Omega_2. \tag{3.10}$$

Finalement, en présence d'interactions de paire (collisions binaires), la fonction de distribution à une particule obéit à l'équation d'évolution

$$\boxed{\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t} + \boldsymbol{v}_1.\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}_1} f^{(1)} + \boldsymbol{X}_1.\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{p}_1} f^{(1)} + \int \boldsymbol{X}_{12}.\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{p}_1} f^{(2)}\, d\Omega_2 = 0.} \tag{3.11}$$

L'équation d'évolution de la fonction de distribution à une particule $f^{(1)}$ dépend ainsi de la fonction de distribution à deux particules $f^{(2)}$.

De même, l'équation d'évolution de $f^{(2)}$ dépend de $f^{(3)}$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f^{(2)}}{\partial t} + \boldsymbol{v}_1.\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}_1} f^{(2)} + \boldsymbol{v}_2.\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}_2} f^{(2)} + (\boldsymbol{X}_1 + \boldsymbol{X}_{12}).\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{p}_1} f^{(2)} + (\boldsymbol{X}_2 + \boldsymbol{X}_{21}).\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{p}_2} f^{(2)} \\ + \int (\boldsymbol{X}_{13}.\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{p}_1} f^{(3)} + \boldsymbol{X}_{23}.\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{p}_2} f^{(3)})\, d\Omega_3 = 0. \end{aligned} \tag{3.12}$$

On peut, de manière analogue, écrire l'équation d'évolution de $f^{(n)}$: cette équation fait intervenir $f^{(n+1)}$. On obtient ainsi de proche en proche une chaîne d'équations, dont la dernière, pour $n = N$, n'est autre que l'équation de Liouville pour la fonction de distribution complète $f^{(N)} \equiv f$. Aucune de ces équations, sauf la dernière, n'est fermée : il faut connaître $f^{(n+1)}$ pour pouvoir étudier l'évolution de $f^{(n)}$. L'ensemble de ces équations, pour n variant de 1 à N, constitue la *hiérarchie BBGKY*, d'après N.N. Bogoliubov, M. Born, M.S. Green, J.G. Kirkwood et J. Yvon.

Ce système d'équations en chaîne, faisant intervenir des fonctions à un nombre réduit mais croissant de variables, est exact et équivalent à l'équation de Liouville si on le considère dans son ensemble. Tant qu'aucune approximation n'est faite, ce système est valable quelle que soit la densité du gaz, pourvu toutefois que l'on reste dans le cadre des interactions de paire, c'est-à-dire des collisions binaires. Son intérêt est de permettre des approximations, qui conduisent à tronquer la hiérarchie à un certain niveau (en pratique, après $f^{(1)}$).

Un exemple d'une telle approximation est fourni par l'*équation de Vlasov*, applicable aux plasmas dilés, approximation dans laquelle on néglige les corrélations entre molécules dans l'espace des phases.

4. L'équation de Vlasov

4.1. Approximation de champ moyen

Revenons à la hiérarchie BBGKY, et supposons que dans l'équation (3.11) on remplace la fonction de distribution à deux particules par l'expression approchée

$$f^{(2)}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{p}_2, t) \simeq f^{(1)}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{p}_1, t) f^{(1)}(\boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{p}_2, t). \tag{4.1}$$

Les corrélations dans l'espace des phases sont négligées. L'équation (3.11) devient :

$$\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t} + \boldsymbol{v}_1 . \boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}_1} f^{(1)} + \big(\boldsymbol{X}_1 + \int \boldsymbol{X}_{12} f^{(1)}(\boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{p}_2, t)\, d\Omega_2\big) . \boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{p}_1} f^{(1)} = 0. \tag{4.2}$$

La force $\int \boldsymbol{X}_{12} f^{(1)}(\boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{p}_2, t)\, d\Omega_2$, produite en moyenne par les autres particules, s'ajoute donc à la force extérieure $\boldsymbol{X}_1$. L'approximation faite en négligeant les corrélations dans l'espace des phases est une approximation de *champ moyen*. Le champ moyen dépend cependant lui-même de la fonction de distribution à une particule, quantité que l'on cherche à déterminer. Cette équation a été proposée par A.A. Vlasov en 1937 pour l'étude de l'évolution d'un plasma – c'est-à-dire d'un gaz fortement ionisé – dilué.

Dans un tel milieu, les forces coulombiennes entre particules jouent un rôle très important. Leur effet principal est l'effet collectif de champ moyen, plus important que celui des collisions binaires. Notons que ce cas se distingue de celui des gaz dilués dont nous avons parlé dans l'introduction de ce chapitre : dans un plasms, la portée des forces intermoléculaires est supérieure à la distance moyenne entre molécules voisines.

4.2. Invariance par renversement du temps

Il convient ici de souligner quelques propriétés liées au renversement du temps. Au niveau microscopique le hamiltonien H du système 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 : $t \to -t$. Il en est de même pour l'équation de Liouville pour la fonction de distribution complète f, ainsi que des équations de la hiérarchie BBGKY, tant qu'aucune approximation n'y est faite.

L'invariance par renversement est préservée par l'approximation de décorrélation (4.1). En conséquence[2], l'équation de Vlasov, comme l'équation de Liouville, est invariante par renversement du temps : si l'on change t en $-t$ dans l'équation de Vlasov (4.2), il faut changer simultanément $\boldsymbol{p}$ en $-\boldsymbol{p}$ et l'on constate que $f^{(1)}(\boldsymbol{r}, -\boldsymbol{p}, -t)$ vérifie la même équation que $f^{(1)}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}, t)$.

L'équation de Vlasov décrit en fait le début de l'évolution d'un gaz ionisé (plasma) dilué hors d'équilibre, mais ne peut pas décrire le processus irréversible qui amène finalement ce plasma à l'équilibre macroscopique.

---

[2] Ce ne sera pas le cas de l'équation de Boltzmann décrivant l'évolution de la fonction de distribution à une particule dans les gaz dilués, équation qui sera introduite au chapitre suivant.

5. Invariance de jauge

Les équations d'évolution écrites dans ce chapitre ont été obtenues dans le cadre du formalisme hamiltonien de la mécanique classique, qui fait appel aux potentiels, et non aux champs. Elles ne sont donc pas invariantes de jauge. Pour faire apparaître explicitement l'invariance de jauge de la mécanique classique, il est nécessaire de travailler à l'aide de grandeurs indépendantes de la jauge, telles que la position et la vitesse des particules.

Nous nous proposons de discuter cette question sur un exemple simple, celui de l'équation de Liouville dans l'espace des phases à une particule (équation (3.8)). Cette équation, obtenue dans le cadre du formalisme hamiltonien, est une équation de bilan dans l'espace des phases à une particule. L'état d'une particule à un instant donné y étant défini par la donnée de sa position $\boldsymbol{r}$ et de son impulsion $\boldsymbol{p}$, l'équation de Liouville pour la fonction de distribution à une particule, notée simplement dorénavant $f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},t)$, dépend donc de la jauge choisie.

Pour obtenir une équation invariante de jauge, on écrit l'équation d'évolution pour la fonction de distribution $F(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v},t)$, dont les arguments sont indépendants de la jauge. Par définition,

$$F(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v},t)\,d\boldsymbol{r}\,d\boldsymbol{v} \equiv f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},t)\,d\boldsymbol{r}\,d\boldsymbol{p}, \tag{5.1}$$

soit encore

$$F(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v},t) \equiv m^3\, f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},t). \tag{5.2}$$

Pour déduire de l'équation de Liouville (3.8) pour f l'équation de Liouville, invariante de jauge, vérifiée par F, on multiplie tout d'abord l'équation (3.8) par m^3 :

$$m^3\,\frac{\partial f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},t)}{\partial t} + m^3\,\boldsymbol{v}.\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}} f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},t) + m^3\,\dot{\boldsymbol{p}}.\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{p}} f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},t) = 0. \tag{5.3}$$

- Considérons tout d'abord le terme $m^3\,\partial f/\partial t$. Comme

$$m^3\, f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},t) \equiv F(\boldsymbol{r},\frac{\boldsymbol{p}-q\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t)}{m},t), \tag{5.4}$$

on a :

$$m^3\,\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial F}{\partial t} - \frac{1}{m}\,q\,\frac{\partial \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t)}{\partial t}.\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{v}} F. \tag{5.5}$$

- Considérons ensuite le terme $m^3\,\boldsymbol{v}.\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}} f$. On a

$$m^3\,\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial F}{\partial x} - \frac{1}{m}\,q\,\big(\frac{\partial F}{\partial v_x}\frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial F}{\partial v_y}\frac{\partial A_y}{\partial x} + \frac{\partial F}{\partial v_z}\frac{\partial A_z}{\partial x}\big), \tag{5.6}$$

ainsi que des relations analogues pour $\partial f/\partial y$ et $\partial f/\partial z$. Le terme $m^3\,\boldsymbol{v}.\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}} f$ est donc égal à :

$$\begin{aligned}\boldsymbol{v}.\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}} F - \frac{1}{m}\,q\Big\{ & v_x\,\big(\frac{\partial F}{\partial v_x}\frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial F}{\partial v_y}\frac{\partial A_y}{\partial x} + \frac{\partial F}{\partial v_z}\frac{\partial A_z}{\partial x}\big) + \\ & v_y\,\big(\frac{\partial F}{\partial v_x}\frac{\partial A_x}{\partial y} + \frac{\partial F}{\partial v_y}\frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial F}{\partial v_z}\frac{\partial A_z}{\partial y}\big) + \\ & v_z\,\big(\frac{\partial F}{\partial v_x}\frac{\partial A_x}{\partial z} + \frac{\partial F}{\partial v_y}\frac{\partial A_y}{\partial z} + \frac{\partial F}{\partial v_z}\frac{\partial A_z}{\partial z}\big)\Big\}.\end{aligned} \tag{5.7}$$

• Considérons enfin le terme $m^3\,\dot{\boldsymbol{p}}.\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{p}} f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},t)$. Tout d'abord, on a :

$$m^3\,\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{p}} f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},t) = \frac{1}{m}\,\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{v}} F(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v},t). \tag{5.8}$$

Comme

$$\dot{\boldsymbol{p}} = q\,[\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t) + \boldsymbol{v}\times\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r},t)] + q\,\frac{\partial \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t)}{\partial t} + q\,(\boldsymbol{v}.\boldsymbol{\nabla})\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t), \tag{5.9}$$

est une somme de trois termes, la quantité $m^3\,\dot{\boldsymbol{p}}.\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{p}} f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},t)$ s'écrit également sous la forme d'une somme de trois termes.

Le premier terme fait intervenir la force de Lorentz :

$$\frac{1}{m}\,q\,[\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t) + \boldsymbol{v}\times\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r},t)].\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{v}} F. \tag{5.10}$$

Le second terme est

$$\frac{1}{m}\,q\,\frac{\partial \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t)}{\partial t}.\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{v}} F, \tag{5.11}$$

et compense le terme de signe opposé apparaissant dans la contribution (5.5).

Le troisième terme est

$$\frac{1}{m}\,q\,(\boldsymbol{v}.\boldsymbol{\nabla})\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t).\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{v}} F. \tag{5.12}$$

Explicitons ce troisième terme. Il est égal à :

$$\begin{aligned}\frac{1}{m}\,q\Big\{ & \big(v_x\frac{\partial A_x}{\partial x} + v_y\frac{\partial A_x}{\partial y} + v_z\frac{\partial A_x}{\partial z}\big)\,\frac{\partial F}{\partial v_x} + \\ & \big(v_x\frac{\partial A_y}{\partial x} + v_y\frac{\partial A_y}{\partial y} + v_z\frac{\partial A_y}{\partial z}\big)\,\frac{\partial F}{\partial v_y} + \\ & \big(v_x\frac{\partial A_z}{\partial x} + v_y\frac{\partial A_z}{\partial y} + v_z\frac{\partial A_z}{\partial z}\big)\,\frac{\partial F}{\partial v_z}\Big\}\end{aligned} \tag{5.13}$$

Ce terme compense un terme de signe opposé figurant dans l'expression (5.7).

Finalement, en regroupant toutes les contributions, et en tenant compte des compensations évoquées ci-dessus, l'équation de Liouville invariante de jauge pour la fonction de distribution $F(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t)$ s'écrit simplement :

$$\boxed{\frac{\partial F(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t)}{\partial t} + \boldsymbol{v}.\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}} F(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t) + \frac{1}{m}\, q\, [\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, t) + \boldsymbol{v} \times \boldsymbol{B}(\boldsymbol{r}, t)].\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{v}} F(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t) = 0.} \tag{5.14}$$

Il convient de noter que dans cette équation invariante de jauge la force est la force de Lorentz, qui ne fait intervenir que les champs, et non les potentiels.

Bibliographie

R. Balian, *From microphysics to macrophysics*, Tome 1, Springer-Verlag, Berlin, 1991.

R. Balian, *From microphysics to macrophysics*, Tome 2, Springer-Verlag, Berlin, 1992.

R. Balian, *De la mécanique statistique hors d'équilibre aux équations de transport*, Ann. Phys. Fr. **21**, 437 (1996).

C. Cohen-Tannoudji, B. Diu et F. Laloë, *Mécanique quantique*, Tome 1, Hermann, Paris, 1988.

C. Cohen-Tannoudji, B. Diu et F. Laloë, *Mécanique quantique*, Tome 2, Hermann, Paris, 1993.

S. Dattagupta, *Relaxation phenomena in condensed matter physics*, Academic Press, Orlando, 1987.

B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer et B. Roulet, *Physique statistique*, Hermann, Paris, 1989.

K. Huang, *Statistical mechanics*, Seconde édition, Wiley, New York, 1987.

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

R. Kubo, M. Toda et N. Hashitsume, *Statistical physics II : nonequilibrium statistical mechanics*, Seconde édition, Springer-Verlag, Berlin, 1991.

L. Landau et E. Lifchitz, *Mécanique*, Quatrième édition, Éditions Mir, Moscou, 1982.

E. Lifchitz et L. Pitayevski, *Cinétique physique*, Éditions Mir, Moscou, 1990.

J.A. McLennan, *Introduction to nonequilibrium statistical mechanics*, Prentice Hall, Englewoods Cliffs, 1989.

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

M. Toda, R. Kubo et N. Saitô, *Statistical physics I : equilibrium statistical mechanics*, Seconde édition, Springer-Verlag, Berlin, 1992.

J. Yvon, *Les corrélations et l'entropie*, Dunod, Paris, 1966.

8. L'équation de Boltzmann

1. Formulation du problème

L'*équation de Boltzmann* est, sous certaines hypothèses, l'équation d'évolution de la fonction de distribution à une particule $f^{(1)}$ – que nous noterons dorénavant simplement f – dans un gaz classique dilué.

Un gaz dilué est un gaz presque parfait : la distance moyenne entre molécules, $d \sim (V/N)^{1/3}$, est grande devant la portée des forces intermoléculaires, r_0. Les seules collisions prises en compte sont les collisions binaires. Même rares, les collisions redistribuent l'énergie entre les molécules, et jouent ainsi un rôle essentiel dans l'évolution du gaz vers l'équilibre thermodynamique. Le gaz est isolé et enfermé dans une boîte de volume V. Un champ extérieur, par exemple électromagnétique ou gravitationnel, peut toutefois agir sur les molécules. Le mouvement de celles-ci entre les collisions est décrit par la mécanique classique.

Nous allons chercher à établir l'équation d'évolution de f par un argument direct[1]. L'idée fondamentale est que, dans un gaz dilué dans lequel $r_0 \ll d$, une molécule n'interagit jamais avec plus d'une autre molécule à la fois, et se meut librement entre deux collisions. Chaque collision a une durée τ_0 beaucoup plus courte que le temps moyen τ séparant deux collisions[2]. Ainsi, dans un gaz dilué, les molécules, pour l'essentiel du temps, n'interagissent pas avec d'autres molécules, mais se meuvent librement entre les collisions successives. C'est l'une des raisons pour lesquelles les propriétés macroscopiques d'un gaz dilué dépendent seulement de la fonction de distribution à une particule, qui est ainsi la fonction de distribution centrale de la théorie du transport dans un tel gaz.

D'une manière générale, les phénomènes de transport décrivent la réponse d'un système maintenu dans des conditions extérieures de déséquilibre. Ce déséquilibre est créé par des gradients de potentiel, de vitesse, de température, de concentration, ..., imposés au sein du système. La réponse de celui-ci fait intervenir des coefficients de transport tels que la conductivité électrique, la viscosité, la

[1] Il est également possible de l'établir à partir de la hiérarchie BBGKY, en tronquant convenablement celle-ci.

[2] L'intervalle de temps "moyen" (c'est-à-dire typique) séparant deux collisions est traditionnellement appelé *temps de collision*. Il ne doit pas être confondu avec la durée (beaucoup plus courte) d'une collision.

conductivité thermique, le coefficient de diffusion, ... Après avoir établi, dans le présent chapitre, l'équation de Boltzmann, nous montrerons, dans un chapitre ultérieur, comment la résolution – moyennant certaines approximations – de cette équation, permet le calcul effectif des coefficients de transport dans un gaz classique dilué.

2. Définitions et notations. Échelles de temps et de longueur

2.1. Échelle de temps

Établir l'équation de Boltzmann pour la fonction de distribution à une particule dans un gaz dilué consiste à obtenir une expression de df/dt appropriée à la physique du problème. Dans cette dérivée, dt ne représente pas un intervalle de temps infinitésimal, mais un intervalle de temps beaucoup plus long que la durée τ_0 d'une collision. L'échelle de temps appropriée est donc un intervalle de temps $\Delta t \gg \tau_0$. En d'autres termes, à l'échelle Δt, les collisions sont considérées comme *instantanées*.

Toutefois, la dynamique macroscopique, autrement dit l'évolution macroscopique des grandeurs thermodynamiques locales, se fait sur une échelle de temps longue par rapport au temps de collision τ. Comme nous le verrons par la suite, l'équation de Boltzmann, quant à elle, permet de décrire l'évolution du gaz vers un équilibre local. L'échelle de temps pertinente Δt reste petite par rapport au temps de collision τ.

L'équation de Boltzmann décrit donc l'évolution de la fonction de distribution sur une échelle de temps intermédiaire Δt, c'est-à-dire telle que

$$\boxed{\tau_0 \ll \Delta t \ll \tau.} \tag{2.1}$$

2.2. Notations

Il est commode d'effectuer quelques changements de notations. Comme nous pourrons avoir à traiter de systèmes de particules chargées en présence de champs électrique et magnétique, nous choisissons d'utiliser une fonction de distribution avec des arguments indépendants de la jauge.

Nous posons $\boldsymbol{p} = m\boldsymbol{v}$. Autrement dit, $\boldsymbol{p}$ désigne dorénavant, non pas l'impulsion de la particule, mais sa quantité de mouvement. On écrit alors

$$m\frac{d\boldsymbol{v}}{dt} = \boldsymbol{F}, \tag{2.2}$$

où $\boldsymbol{F}$ est la force extérieure agissant sur la particule. Pour une particule chargée en présence de champs électrique et magnétique, la force extérieure $\boldsymbol{F}$ figurant dans l'équation (2.2) est la force de Lorentz.

Nous utilisons la fonction de distribution à une particule définie par

$$f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}, t) \equiv \frac{1}{m^3}\, F(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t), \qquad \boldsymbol{p} = m\boldsymbol{v}, \tag{2.3}$$

où $F(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t)$ a été introduite au chapitre précédent (équation (5.2) du chapitre 7). La quantité

$$f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}, t)\, d\boldsymbol{r}\, d\boldsymbol{p} \tag{2.4}$$

représente donc le nombre moyen de molécules qui, à l'instant t, ont une position dans un élément de volume $d\boldsymbol{r}$ centré en $\boldsymbol{r}$ et une quantité de mouvement dans un élément de volume $d\boldsymbol{p}$ centré en $\boldsymbol{p}$.

2.3. Échelle de longueur

La fonction de distribution change peu sur des distances de l'ordre de la portée r_0 des forces intermoléculaires. On peut donc choisir les dimensions de l'élément de volume spatial $d\boldsymbol{r}$ grandes devant r_0. Les collisions se produisant dans l'élément de volume $d\boldsymbol{r}$ modifient la quantité de mouvement des molécules concernées, mais laissent celles-ci à l'intérieur de l'élément de volume considéré. À l'échelle de $d\boldsymbol{r}$, les collisions sont traitées comme *locales*.

2.4. Définitions

L'intégrale de la fonction de distribution à une particule sur toutes les quantités de mouvement est égale à la *densité locale* $n(\boldsymbol{r}, t)$ de particules au point $\boldsymbol{r}$ à l'instant t :

$$\boxed{n(\boldsymbol{r}, t) = \int f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}, t)\, d\boldsymbol{p}} \tag{2.5}$$

L'espace à 6 dimensions engendré par le vecteur $(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p})$ est appelé traditionnellement *espace-μ*. Un point de cet espace représente un état d'une molécule du gaz. À tout instant, l'état d'un gaz de N molécules est représenté par N points dans l'espace-μ. On a :

$$N = \int n(\boldsymbol{r}, t)\, d\boldsymbol{r} = \iint f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}, t)\, d\boldsymbol{r}\, d\boldsymbol{p}. \tag{2.6}$$

On définit aussi la *vitesse moyenne locale* des particules :

$$\boxed{\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}, t) = \langle \boldsymbol{v} \rangle = \frac{\int f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}, t)\, \boldsymbol{v}\, d\boldsymbol{p}}{\int f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}, t)\, d\boldsymbol{p}} = \frac{\int f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}, t)\, \boldsymbol{v}\, d\boldsymbol{p}}{n(\boldsymbol{r}, t)}.} \tag{2.7}$$

Le but de la théorie cinétique est de trouver la fonction de distribution $f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}, t)$ pour une forme donnée des interactions moléculaires.

3. Forme générale de l'équation d'évolution

Nous allons établir l'équation d'évolution de $f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}, t)$, ou équation de Boltzmann, à partir d'un argument physique simple.

3.1. Évolution en l'absence de collisions

En l'absence de collisions, la force s'exerçant sur une particule se réduit à la force extérieure $\boldsymbol{F}$. La fonction de distribution à une particule obéit à l'équation d'évolution

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \boldsymbol{v}.\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}} f + \boldsymbol{F}.\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{p}} f = 0, \tag{3.1}$$

identique à l'équation de Liouville d'un système qui se réduirait à une particule unique[3]. Elle traduit la conservation de la densité $f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p})$ dans l'espace-μ.

3.2. Effet des collisions

En présence de collisions, le nombre de particules à l'intérieur d'un volume donné de l'espace-μ n'est plus conservé, et l'équation (3.1) doit être modifiée en conséquence. On écrit formellement

$$\boxed{\frac{\partial f}{\partial t} + \boldsymbol{v}.\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}} f + \boldsymbol{F}.\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{p}} f = \Big(\frac{\partial f}{\partial t}\Big)_{\text{coll.}},} \tag{3.2}$$

ce qui définit $(\partial f/\partial t)_{\text{coll.}}$. Toutefois, tant que cette dernière quantité n'est pas explicitée, l'équation (3.2) n'est guère utilisable en pratique. C'est en spécifiant ce terme que l'hypothèse de gaz dilué avec des collisions binaires prendra toute sa pertinence.

Il est commode d'introduire la notation

$$\Big(\frac{\partial f}{\partial t}\Big)_{\text{coll.}} = \overline{R} - R, \tag{3.3}$$

où $\overline{R}$ est appelé *terme entrant*, et R *terme sortant*. La quantité $R\,d\boldsymbol{r}\,d\boldsymbol{p}\,dt$ représente le nombre moyen de molécules effectuant une collision entre les instants t et $t+dt$, l'une des deux molécules se trouvant, avant la collision, dans l'élément de volume $d\boldsymbol{r}\,d\boldsymbol{p}$ autour du point $(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p})$ de l'espace-μ ; de même, la quantité $\overline{R}\,d\boldsymbol{r}\,d\boldsymbol{p}\,dt$ représente le nombre moyen de molécules effectuant une collision entre les instants t et $t+dt$, l'une des deux molécules se trouvant, après la collision, dans l'élément de volume $d\boldsymbol{r}\,d\boldsymbol{p}$ autour du point $(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p})$ de l'espace-μ.

---

[3] Voir l'équation (3.8) du chapitre 7.

4. Les collisions binaires

Le terme $(\partial f/\partial t)_{\text{coll.}}$ est difficile à expliciter, mais il contient toute la physique du problème. Les hypothèses que nous allons faire pour le calculer sont les suivantes :

• seules les collisions binaires sont prises en compte, ce qui est valable si le gaz est suffisamment dilué,

• les molécules sont monoatomiques, ce qui implique l'élasticité des collisions, puisqu'il ne peut pas y avoir d'échange d'énergie avec les degrés de liberté internes[4],

• on néglige les effets des parois du récipient,

• les collisions sont considéres comme locales et instantanées (en particulier, on néglige tout effet éventuel de la force extérieure $\boldsymbol{F}$ sur les collisions),

• enfin, dans une collision entre deux molécules, on néglige toutes les corrélations éventuelles entre les vitesses des deux molécules *avant* la collision.

Cette dernière approximation, fondamentale dans la théorie, est appelée l'*hypothèse du chaos moléculaire*. Cette hypothèse, connue également sous son nom historique allemand de *Stosszahlansatz*, a été formulée par L. Boltzmann en 1872. Elle est justifiée si la densité du gaz est suffisamment faible.

4.1. Description des collisions en mécanique classique

Soient $\boldsymbol{p}_1$ et $\boldsymbol{p}_2$ les quantités de mouvement des molécules avant la collision et $\boldsymbol{p}'_1$ et $\boldsymbol{p}'_2$ leurs quantités de mouvement après la collision. La collision étant traitée comme locale et instantanée, la quantité de mouvement se conserve au cours du choc :

$$\boldsymbol{p}_1 + \boldsymbol{p}_2 = \boldsymbol{p}'_1 + \boldsymbol{p}'_2. \tag{4.1}$$

La collision étant élastique, l'énergie cinétique se conserve au cours du choc :

$$|\boldsymbol{p}_1|^2 + |\boldsymbol{p}_2|^2 = |\boldsymbol{p}'_1|^2 + |\boldsymbol{p}'_2|^2. \tag{4.2}$$

En introduisant la quantité de mouvement totale

$$\boldsymbol{P} = \boldsymbol{p}_1 + \boldsymbol{p}_2 \tag{4.3}$$

et la quantité de mouvement relative[5]

$$\boldsymbol{p} = \frac{1}{2}\,(\boldsymbol{p}_2 - \boldsymbol{p}_1), \tag{4.4}$$

[4] Pour un gaz dans les conditions normales, les degrés de liberté électroniques sont gelés.

[5] La masse associée à la "particule relative" est la *masse réduite*, qui vaut ici $m/2$, puisque les particules sont identiques.

ainsi que des variables $\boldsymbol{P}'$ et $\boldsymbol{p}'$ définies de manière similaire, on peut réécrire les équations du choc (4.1) et (4.2) sous la forme équivalente

$$\boldsymbol{P} = \boldsymbol{P}' \tag{4.5}$$

et

$$|\boldsymbol{p}| = |\boldsymbol{p}'|. \tag{4.6}$$

Étant élastique, la collision produit une rotation de $\boldsymbol{p}$ qui l'amène sur $\boldsymbol{p}'$ sans changer son module. La collision est complètement déterminée par la donnée de $\boldsymbol{P}$, $\boldsymbol{p}$ ainsi que des angles – dits *angles de diffusion* – (θ, ϕ) de $\boldsymbol{p}'$ par rapport à $\boldsymbol{p}$.

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 $\boldsymbol{p}$ et un *paramètre d'impact* b. Comme $|\boldsymbol{p}'| = |\boldsymbol{p}|$, l'état final est précisé par les deux angles de diffusion θ et ϕ, désignés collectivement par Ω.

Fig. 1. Diffusion d'une molécule par un centre de forces fixe O

La donnée des quantités de mouvement initiales $\boldsymbol{p}_1$ et $\boldsymbol{p}_2$ ne suffit pas à déterminer complètement la collision, parce que le paramètre d'impact n'est pas précisé. Cette donnée définit seulement une classe de collisions avec différents paramètres d'impact, et donc différents angles de diffusion.

On décrit souvent cette classe de collisions en imaginant un faisceau de particules de quantité de mouvement initiale $\boldsymbol{p}$, uniformément réparti dans l'espace, incident sur le centre de forces O. Soit I le flux incident (nombre de molécules traversant par seconde l'unité de surface perpendiculaire au faisceau incident). Par définition de la *section efficace différentielle de collision* $\sigma(\Omega)$, le nombre de molécules défléchies par seconde dans une direction contenue dans l'élément d'angle solide $d\Omega$ est égal à $I\sigma(\Omega)\, d\Omega$.

Dans cette description classique, on a :

$$I\sigma(\Omega)\, d\Omega = Ib\, db\, d\phi. \tag{4.7}$$

La section efficace différentielle $\sigma(\Omega)$ est une quantité directement mesurable. Elle peut aussi être calculée si le potentiel intermoléculaire est connu.

Le calcul de $\sigma(\Omega)$ doit toutefois être effectué en mécanique quantique (et non à partir de la formule classique (4.7)). En effet, bien qu'entre les collisions les molécules puissent être considérées comme des particules classiques (la longueur d'onde thermique λ étant très petite devant la distance moyenne d entre molécules), le calcul de la section efficace de collision ne peut se faire correctement qu'en mécanique quantique. On n'a pas en effet $\lambda \ll r_0$. Sur des échelles spatiales comparables à la portée du potentiel diffuseur, la notion de trajectoire perd son sens, et l'analyse en termes de paramètre d'impact n'est pas correcte.

4.2. Propriétés de la section efficace de collision

Nous ne ferons pas ici de calcul détaillé de section efficace. Nous indiquerons seulement quelques propriétés générales de symétrie de $\sigma(\Omega)$, valables quelle que soit la forme particulière du potentiel intermoléculaire. Posons, pour la collision $\{\boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{p}_2\} \to \{\boldsymbol{p}'_1, \boldsymbol{p}'_2\}$,

$$\sigma(\Omega) = \sigma(\boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{p}_2 | \boldsymbol{p}'_1, \boldsymbol{p}'_2). \tag{4.8}$$

Les interactions entre molécules étant d'origine électromagnétique, les équations du mouvement, et, par suite, la section efficace de collision, possèdent les propriétés suivantes :

- invariance par renversement du temps ($t \to -t$)

$$\sigma(\boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{p}_2 | \boldsymbol{p}'_1, \boldsymbol{p}'_2) = \sigma(-\boldsymbol{p}'_1, -\boldsymbol{p}'_2 | -\boldsymbol{p}_1, -\boldsymbol{p}_2), \tag{4.9}$$

- invariance par inversion d'espace ($\boldsymbol{r} \to -\boldsymbol{r}$)

$$\sigma(\boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{p}_2 | \boldsymbol{p}'_1, \boldsymbol{p}'_2) = \sigma(-\boldsymbol{p}_1, -\boldsymbol{p}_2 | -\boldsymbol{p}'_1, -\boldsymbol{p}'_2). \tag{4.10}$$

Il est intéressant de considérer la *collision inverse* $\{\boldsymbol{p}'_1, \boldsymbol{p}'_2\} \to \{\boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{p}_2\}$, obtenue à partir de la collision $\{\boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{p}_2\} \to \{\boldsymbol{p}'_1, \boldsymbol{p}'_2\}$ en échangeant les états initiaux et finals. La section efficace pour la collision inverse est $\sigma(\boldsymbol{p}'_1, \boldsymbol{p}'_2 | \boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{p}_2)$. En faisant jouer successivement l'invariance par renversement du temps et l'invariance par inversion d'espace (formules (4.9) et (4.10)), on obtient la relation

$$\boxed{\sigma(\boldsymbol{p}'_1, \boldsymbol{p}'_2 | \boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{p}_2) = \sigma(\boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{p}_2 | \boldsymbol{p}'_1, \boldsymbol{p}'_2).} \tag{4.11}$$

Les sections efficaces pour la collision originale et pour la collision inverse sont donc égales. C'est la propriété de *microréversibilité*.

5. L'équation de transport de Boltzmann

On cherche maintenant une expression explicite du terme intervenant au second membre de l'équation d'évolution de la fonction de distribution $f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}_1, t)$ en présence de collisions. Nous réécrivons cette équation ci-dessous :

$$\boxed{\frac{\partial f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}_1, t)}{\partial t} + \boldsymbol{v}.\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}} f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}_1, t) + \boldsymbol{F}.\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{p}_1} f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}_1, t) = \overline{R} - R,} \tag{5.1}$$

L'hypothèse du chaos moléculaire permet d'écrire que, dans un élément de volume spatial $d\boldsymbol{r}$ autour du point $\boldsymbol{r}$, le nombre moyen de paires de molécules ayant des quantités de mouvement dans les éléments $d\boldsymbol{p}_1$ autour de $\boldsymbol{p}_1$ et $d\boldsymbol{p}_2$ autour de $\boldsymbol{p}_2$ est égal à

$$[f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}_1, t)\, d\boldsymbol{r}\, d\boldsymbol{p}_1] \times [f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}_2, t)\, d\boldsymbol{r}\, d\boldsymbol{p}_2]. \tag{5.2}$$

Le taux de décroissance de $f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}_1, t)$ dû aux collisions, désigné par R dans la formule (5.1), peut être obtenu en considérant une molécule située dans l'élément de volume spatial $d\boldsymbol{r}$ autour de $\boldsymbol{r}$ et ayant une quantité de mouvement dans l'élément $d\boldsymbol{p}_1$ autour de $\boldsymbol{p}_1$. Dans le même élément de volume spatial, il y a des molécules de quantité de mouvement $\boldsymbol{p}_2$ qui forment un faisceau de molécules incidentes sur la molécule de quantité de mouvement $\boldsymbol{p}_1$. Le flux incident correspondant est

$$I = f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}_2, t)\, d\boldsymbol{p}_2\, |\boldsymbol{v}_1 - \boldsymbol{v}_2|. \tag{5.3}$$

Le nombre de collisions du type $\{\boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{p}_2\} \to \{\boldsymbol{p}'_1, \boldsymbol{p}'_2\}$ ayant lieu dans l'élément de volume considéré $d\boldsymbol{r}$ entre les instants t et $t + dt$ est donné par

$$I\sigma(\Omega)\, d\Omega\, dt = f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}_2, t)\, d\boldsymbol{p}_2\, |\boldsymbol{v}_1 - \boldsymbol{v}_2|\, \sigma(\Omega)\, d\Omega\, dt, \tag{5.4}$$

où $\sigma(\Omega)$ désigne $\sigma(\boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{p}_2 | \boldsymbol{p}'_1, \boldsymbol{p}'_2)$. On en déduit l'égalité

$$R\, d\boldsymbol{r}\, d\boldsymbol{p}_1\, dt = f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}_1, t)\, d\boldsymbol{r}\, d\boldsymbol{p}_1 \int d\boldsymbol{p}_2 \int d\Omega\, \sigma(\Omega)\ dt\, |\boldsymbol{v}_1 - \boldsymbol{v}_2|\, f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}_2, t), \tag{5.5}$$

qui conduit à

$$R = f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}_1, t) \int d\boldsymbol{p}_2 \int d\Omega\, \sigma(\Omega)\, |\boldsymbol{v}_1 - \boldsymbol{v}_2|\, f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}_2, t). \tag{5.6}$$

Le taux de croissance de $f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}_1, t)$ dû aux collisions, désigné par $\overline{R}$ dans la formule (5.1), se calcule de manière analogue. On s'intéresse pour cela aux collisions inverses du type $\{\boldsymbol{p}'_1, \boldsymbol{p}'_2\} \to \{\boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{p}_2\}$, où $\boldsymbol{p}_1$ est fixé. On considère donc une molécule de quantité de mouvement $\boldsymbol{p}'_1$ et un faisceau incident de molécules de quantité de mouvement $\boldsymbol{p}'_2$. Le flux incident correspondant est

$$f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}'_2, t)\, d\boldsymbol{p}'_2\, |\boldsymbol{v}'_1 - \boldsymbol{v}'_2|. \tag{5.7}$$

Le nombre de collisions de ce type ayant lieu dans l'élément de volume considéré entre les instants t et $t + dt$ est

$$f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}'_2, t)\, d\boldsymbol{p}'_2\, |\boldsymbol{v}'_1 - \boldsymbol{v}'_2|\, \sigma'(\Omega)\, d\Omega\, dt, \tag{5.8}$$

où $\sigma'(\Omega)$ désigne $\sigma(\boldsymbol{p}'_1, \boldsymbol{p}'_2 | \boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{p}_2)$. Le taux $\overline{R}$ vérifie donc l'égalité

$$\overline{R}\, d\boldsymbol{r}\, d\boldsymbol{p}_1\, dt = \int d\boldsymbol{p}'_2 \int d\Omega\, \sigma'(\Omega)\, dt\, |\boldsymbol{v}'_1 - \boldsymbol{v}'_2|\, f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}'_1, t)\, d\boldsymbol{r}\, d\boldsymbol{p}'_1\, f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}'_2, t), \tag{5.9}$$

soit

$$\overline{R}\, d\boldsymbol{p}_1 = \int d\boldsymbol{p}'_2 \int d\Omega\, \sigma'(\Omega)\, |\boldsymbol{v}'_1 - \boldsymbol{v}'_2|\, f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}'_1, t)\, d\boldsymbol{p}'_1\, f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}'_2, t). \tag{5.10}$$

Les sections efficaces différentielles $\sigma(\Omega)$ et $\sigma'(\Omega)$ se rapportent à des collisions inverses l'une de l'autre : ces sections efficaces sont donc égales. Comme par ailleurs

$$|\boldsymbol{v}_1 - \boldsymbol{v}_2| = |\boldsymbol{v}'_1 - \boldsymbol{v}'_2| \tag{5.11}$$

et

$$d\boldsymbol{p}_1\, d\boldsymbol{p}_2 = d\boldsymbol{p}'_1\, d\boldsymbol{p}'_2, \tag{5.12}$$

on a :

$$\overline{R} = \int d\boldsymbol{p}_2 \int d\Omega\, \sigma(\Omega)\, |\boldsymbol{v}_1 - \boldsymbol{v}_2|\, f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}'_1, t)\, f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}'_2, t). \tag{5.13}$$

Il faut noter que, dans l'expression ci-dessus, $\boldsymbol{p}_1$ est fixé, tandis que $\boldsymbol{p}'_1$ et $\boldsymbol{p}'_2$ sont des fonctions de $\boldsymbol{p}_1$, $\boldsymbol{p}_2$ et Ω.

En rassemblant les résultats (5.6) pour R et (5.11) pour $\overline{R}$, on obtient l'expression de l'*intégrale de collision* $(\partial f/\partial t)_{\text{coll.}}$:

$$\Big(\frac{\partial f}{\partial t}\Big)_{\text{coll.}} = \overline{R} - R = \int d\boldsymbol{p}_2 \int d\Omega\, \sigma(\Omega)\, |\boldsymbol{v}_1 - \boldsymbol{v}_2|\, (f'_1 f'_2 - f_1 f_2). \tag{5.14}$$

Dans la formule ci-dessus, $\sigma(\Omega)$ est la section efficace différentielle pour la collision $\{\boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{p}_2\} \to \{\boldsymbol{p}'_1, \boldsymbol{p}'_2\}$, et l'on a utilisé les notations simplifiées

$$\begin{aligned} f_1 &\equiv f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}_1, t), \\ f_2 &\equiv f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}_2, t), \\ f'_1 &\equiv f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}'_1, t), \\ f'_2 &\equiv f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}'_2, t). \end{aligned} \tag{5.15}$$

En reportant la forme trouvée ci-dessus pour l'intégrale de collision dans l'équation (5.1), on arrive à l'*équation de transport de Boltzmann* (1872) :

$$\boxed{\frac{\partial f_1}{\partial t} + \boldsymbol{v}_1.\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}} f_1 + \boldsymbol{F}.\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{p}_1} f_1 = \int d\boldsymbol{p}_2 \int d\Omega\, \sigma(\Omega)\, |\boldsymbol{v}_1 - \boldsymbol{v}_2|\, (f_1' f_2' - f_1 f_2).} \tag{5.16}$$

C'est une équation intégro-différentielle non linéaire pour la fonction de distribution à une particule. Le problème de la théorie cinétique des gaz dilués se ramène à celui de la résolution de cette équation.

L'équation de Boltzmann n'est pas invariante par renversement du temps. Si l'on change t en $-t$ dans l'équation (5.16), il faut changer simultanément le signe des vitesses. Le premier membre change alors de signe, tandis que l'intégrale de collision reste invariante. On constate donc que $f^{(1)}(\boldsymbol{r}, -\boldsymbol{p}, -t)$ ne vérifie pas la même équation que $f^{(1)}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}, t)$. Autrement dit, la dynamique décrite par l'équation de Boltzmann est irréversible.

6. Quelques remarques

L'hypothèse la plus importante dans l'établissement de l'équation de Boltzmann est celle du chaos moléculaire. Elle signifie qu'aucune particule effectuant une collision ne transporte d'information sur les rencontres précédentes. La mémoire des corrélations dynamiques dues aux collisions précédentes est perdue avant qu'une nouvelle collision ne commence. Ceci suppose en particulier $\tau_0 \ll \tau$, c'est-à-dire une séparation claire des échelles de temps entre la durée d'une collision τ_0 et l'intervalle de temps moyen τ séparant deux collisions. L'hypothèse du chaos moléculaire introduit donc une distinction entre l'événement “avant une collision” et l'événement “après une collision”, distinction qui est la source de l'irréversibilité dans l'équation de Boltzmann.

Il est intéressant d'insister sur la différence fondamentale entre l'équation de Boltzmann pour les gaz dilués et l'équation de Vlasov pour les plasmas vue au chapitre précédent. L'équation de Vlasov est valable dans une phase transitoire de l'évolution temporelle du système : elle est réversible. Elle est d'ailleurs dite quelquefois “sans collisions”. L'équation de Boltzmann, quant à elle, décrit une évolution statistique dans laquelle les collisions sont prises en compte : elle est irréversible. L'information sur la dynamique à deux particules intervient dans l'équation de Boltzmann dans une quantité de nature statistique, la section efficace de collision.

Bibliographie

R. Balian, *From microphysics to macrophysics*, Tome 1, Springer-Verlag, Berlin, 1991.

R. Balian, *From microphysics to macrophysics*, Tome 2, Springer-Verlag, Berlin, 1992.

R. Balian, *De la mécanique statistique hors équilibre aux équations de transport*, Ann. Phys. Fr. **21**, 437 (1996).

B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer et B. Roulet, *Physique statistique*, Hermann, Paris, 1989.

K. Huang, *Statistical mechanics*, Seconde édition, Wiley, New York, 1987.

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

R. Kubo, M. Toda et N. Hashitsume, *Statistical physics II : nonequilibrium statistical mechanics*, Seconde édition, Springer-Verlag, Berlin, 1991.

L. Landau et E. Lifchitz, *Mécanique*, Quatrième édition, Éditions Mir, Moscou, 1982.

E. Lifchitz et L. Pitayevski, *Cinétique physique*, Éditions Mir, Moscou, 1990.

J.A. McLennan, *Introduction to non-equilibrium statistical mechanics*, Prentice Hall, Englewoods Cliffs, 1989.

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

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

9. État d'équilibre d'un gaz dilué

1. Le théorème 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 de Boltzmann est définie comme

$$\boxed{H(t) = \iint f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}, t) \, \log f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}, t) \, d\boldsymbol{r} \, d\boldsymbol{p},} \tag{1.1}$$

où la fonction de distribution à une particule $f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}, t)$ satisfait à l'équation de Boltzmann, qui s'écrit, avec les notations introduites au chapitre précédent,

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \boldsymbol{v}.\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}} f + \boldsymbol{F}.\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{p}} f = \int d\boldsymbol{p}_1 \int d\Omega \, \sigma(\Omega) \, |\boldsymbol{v} - \boldsymbol{v}_1| \, (f' f_1' - f f_1). \tag{1.2}$$

Rappelons que $\boldsymbol{p}$ désigne ici la quantité de mouvement : $\boldsymbol{p} = m\boldsymbol{v}$. Nous supposons qu'il peut éventuellement exister une force extérieure dérivant d'un potentiel scalaire, $\boldsymbol{F}(\boldsymbol{r}) = -\boldsymbol{\nabla}\mathcal{V}(\boldsymbol{r})$.

L'entropie[1] du gaz est donnée par la formule

$$S(t) = k \iint f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}, t) \, [1 - \log h^3 f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}, t)] \, d\boldsymbol{r} \, d\boldsymbol{p}, \tag{1.3}$$

où k désigne la constante de Boltzmann. L'entropie $S(t)$ et la fonctionnelle $H(t)$ de Boltzmann sont reliées par :

$$\boxed{S(t) = -kH(t) + Nk \, [1 - \log h^3],} \tag{1.4}$$

où N est le nombre de molécules du gaz. Les quantités $S(t)$ et $H(t)$ sont identiques, à des constantes multiplicative et additive près.

[1] Noter qu'il ne s'agit pas ici de l'entropie thermodynamique, mais d'une généralisation de cette notion à une situation hors d'équilibre thermodynamique.

La dérivée par rapport au temps de $H(t)$ s'écrit

$$\frac{dH}{dt} = \iint \frac{\partial}{\partial t}[f\ \log f]\, d\boldsymbol{r}\, d\boldsymbol{p}, \tag{1.5}$$

soit encore

$$\frac{dH}{dt} = \iint \frac{\partial f}{\partial t}\,[1+\log f]\, d\boldsymbol{r}\, d\boldsymbol{p}. \tag{1.6}$$

Pour évaluer l'intégrale ci-dessus, on multiplie l'équation de Boltzmann (1.2) par $[1+\log f]$ et on intègre sur $d\boldsymbol{r}$ et $d\boldsymbol{p}$. Il apparaît alors que dH/dt est la somme de trois contributions, que nous analyserons successivement.

• La première de ces contributions est :

$$-\iint [1+\log f]\,\boldsymbol{v}.\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}} f\, d\boldsymbol{r}\, d\boldsymbol{p} = -\int \frac{\boldsymbol{p}}{m}\, d\boldsymbol{p}. \int \boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}}[f\log f]\, d\boldsymbol{r}. \tag{1.7}$$

Comme la fonction de distribution $f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},t)$ s'annule sur les parois du récipient, la contribution (1.7) est nulle.

• La seconde contribution est, puisque la force extérieure $\boldsymbol{F}$ ne dépend pas de $\boldsymbol{p}$,

$$-\iint [1+\log f]\,\boldsymbol{F}.\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{p}} f\, d\boldsymbol{r}\, d\boldsymbol{p} = -\int \boldsymbol{F}\, d\boldsymbol{r}. \int \boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{p}}[f\log f]\, d\boldsymbol{p}. \tag{1.8}$$

La fonction de distribution $f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},t)$ s'annule lorsque la quantité de mouvement devient infinie : la contribution (1.8) est donc nulle.

En l'absence de collisions, l'entropie totale du gaz resterait donc constante au cours du temps. Il reste à analyser la contribution à dH/dt due à l'intégrale de collision :

$$\frac{dH}{dt} = \iiiint [1+\log f]\,(f'f_1' - ff_1)\,\sigma(\Omega)\,|\boldsymbol{v}-\boldsymbol{v}_1|\, d\boldsymbol{r}\, d\boldsymbol{p}\, d\boldsymbol{p}_1\, d\Omega. \tag{1.9}$$

Pour étudier la contribution des collisions à dH/dt, on remarque tout d'abord que l'on ne change rien si l'on permute les quantités de mouvement $\boldsymbol{p}$ et $\boldsymbol{p}_1$ (et donc aussi les vitesses $\boldsymbol{v}$ et $\boldsymbol{v}_1$). L'expression (1.9) s'écrit donc tout aussi bien :

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{2}\iiiint [2+\log(ff_1)]\,(f'f_1' - ff_1)\,\sigma(\Omega)\,|\boldsymbol{v}-\boldsymbol{v}_1|\, d\boldsymbol{r}\, d\boldsymbol{p}\, d\boldsymbol{p}_1\, d\Omega. \tag{1.10}$$

Associons à la collision $\{\boldsymbol{p},\boldsymbol{p}_1\} \to \{\boldsymbol{p}',\boldsymbol{p}_1'\}$ la collision inverse $\{\boldsymbol{p}',\boldsymbol{p}_1'\} \to \{\boldsymbol{p},\boldsymbol{p}_1\}$. Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, les sections efficaces sont les mêmes. Par ailleurs, on a

$$|\boldsymbol{v}-\boldsymbol{v}_1| = |\boldsymbol{v}'-\boldsymbol{v}_1'| \tag{1.11}$$

et

$$d\boldsymbol{p}\, d\boldsymbol{p}_1 = d\boldsymbol{p}'\, d\boldsymbol{p}_1'. \tag{1.12}$$

Il vient ainsi :

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{4}\iiiint \log\Big(\frac{ff_1}{f'f'_1}\Big)\,(f'f'_1 - ff_1)\,\sigma(\Omega)\,|\boldsymbol{v}-\boldsymbol{v}_1|\,d\boldsymbol{r}\,d\boldsymbol{p}\,d\boldsymbol{p}_1\,d\Omega. \qquad (1.13)$$

La quantité $\log\big(\frac{ff_1}{f'f'_1}\big)\,(f'f'_1 - ff_1)$ ne peut être que négative ou nulle. De là résulte le *théorème H*,

$$\boxed{\frac{dH(t)}{dt} \leq 0,} \qquad (1.14)$$

soit encore, compte tenu de la relation (1.4) entre $H(t)$ et $S(t)$,

$$\boxed{\frac{dS(t)}{dt} \geq 0.} \qquad (1.15)$$

L'entropie totale du gaz ne peut pas décroître au cours du temps. Elle ne peut que croître ou rester stationnaire.

L'origine physique de la création d'entropie réside donc dans les *collisions* entre les molécules. Ceci provient de l'équation de Boltzmann elle-même. Le rôle des collisions comme source d'entropie a pour origine le chaos moléculaire, qui détruit constamment de l'information. Après un choc, les positions et les vitesses des molécules qui y ont pris part sont évidemment corrélées. Cependant, chacune de ces molécules va ensuite effectuer des collisions avec d'autres molécules. Après quelques chocs, les corrélations entre les deux molécules considérées vont disparaître. Ceci introduit une irréversibilité dans le temps.

2. Distributions d'équilibre

La définition de $H(t)$ montre que c'est une quantité bornée. Comme $dH(t)/dt \leq 0$, $H(t)$ doit tendre vers une limite lorsque $t \to \infty$. Dans cette limite

$$\frac{dH}{dt} = 0. \qquad (2.1)$$

L'équation (2.1) admet pour solution, soit la distribution d'*équilibre macroscopique global*, soit des *distributions d'équilibre local*.

On appelle *distribution d'équilibre global* la solution indépendante du temps de l'équation de Boltzmann. Cette distribution f_0 satisfait $\partial f_0/\partial t = 0$. L'équilibre macroscopique global du gaz est l'équilibre thermodynamique. Le gaz possède dans cet état des valeurs bien définies de la densité n de particules, de leur vitesse moyenne $\boldsymbol{u}$ et de la température T.

Cependant, l'équation (2.1) admet également des solutions, dites *distributions d'équilibre local*, qui, elles, ne sont pas solutions de l'équation de Boltzmann. Ces distributions, que nous désignerons par $f^{(0)}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}, t)$ et sur lesquelles nous reviendrons par la suite, correspondent seulement à des valeurs bien définies localement de la densité $n(\boldsymbol{r}, t)$, de la vitesse moyenne $\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}, t)$ et de la température $T(\boldsymbol{r}, t)$.

Les échelles de temps nécessaires à l'établissement de ces deux types d'équilibre ne sont bien sûr pas les mêmes. Les collisions commencent par uniformiser localement la densité, la vitesse moyenne et la température, mais des inhomogénéités subsistent à plus grande échelle. En l'absence de contraintes extérieures, celles-ci disparaissent par la suite. C'est le terme de collision seul qui contrôle la relaxation rapide vers un équilibre local ; c'est le jeu simultané du terme de collision et des termes du premier membre de l'équation de Boltzmann qui contrôle la relaxation lente vers l'équilibre global.

3. Équilibre global

3.1. Distribution d'équilibre global

Tout d'abord, nous allons chercher à déterminer la distribution d'équilibre global dans le cas où il n'y a pas de force extérieure : $\boldsymbol{F} = 0$. Il est alors cohérent de supposer que la fonction de distribution ne dépend pas de $\boldsymbol{r}$ et peut donc être désignée simplement par $f(\boldsymbol{p}, t)$. Dans ces conditions, la distribution d'équilibre global ne dépend que de la quantité de mouvement : on désigne cette distribution par $f_0(\boldsymbol{p})$. Pour une condition initiale arbitraire :

$$\lim_{t\to\infty} f(\boldsymbol{p}, t) = f_0(\boldsymbol{p}). \tag{3.1}$$

Comme dans cette limite $dH/dt = 0$, il est clair d'après l'expression (1.13) de dH/dt, dans laquelle l'intégrand a un signe constant, que l'on doit avoir

$$f_0(\boldsymbol{p})\, f_0(\boldsymbol{p}_1) = f_0(\boldsymbol{p}')\, f_0(\boldsymbol{p}'_1), \tag{3.2}$$

soit, en prenant les logarithmes des deux membres,

$$\log f_0(\boldsymbol{p}) + \log f_0(\boldsymbol{p}_1) = \log f_0(\boldsymbol{p}') + \log f_0(\boldsymbol{p}'_1). \tag{3.3}$$

Puisque $\{\boldsymbol{p}, \boldsymbol{p}_1\}$ et $\{\boldsymbol{p}', \boldsymbol{p}'_1\}$ désignent respectivement les quantités de mouvement initiales et finales associées à une collision, la relation ci-dessus a la forme d'une loi de conservation relative à cette collision. Si $\chi(\boldsymbol{p})$ est une quantité associée à une molécule de quantité de mouvement $\boldsymbol{p}$, telle que $\chi(\boldsymbol{p}) + \chi(\boldsymbol{p}_1)$ soit conservée lors de la collision entre les molécules de quantités de mouvement $\boldsymbol{p}$ et $\boldsymbol{p}_1$, une solution de l'équation (3.3) est

$$\log f_0(\boldsymbol{p}) = \chi(\boldsymbol{p}). \tag{3.4}$$

La solution la plus générale de l'équation (3.3) – qui est linéaire – est de la forme

$$\log f_0(\boldsymbol{p}) = \chi_1(\boldsymbol{p}) + \chi_2(\boldsymbol{p}) + \cdots, \tag{3.5}$$

où χ_1, χ_2, ... sont les quantités conservées au cours de la collision, appelées parfois *invariants collisionnels*. Ces quantités sont au nombre de cinq : ce sont la masse, les trois composantes de la quantité de mouvement et l'énergie cinétique, puisque les collisions sont supposées élastiques. Donc $\log f_0(\boldsymbol{p})$ doit être une combinaison linéaire de ces quantités, combinaison qu'il est commode d'écrire directement sous la forme

$$\log f_0(\boldsymbol{p}) = -A(\boldsymbol{p}-\boldsymbol{p}_0)^2 + \log C. \tag{3.6}$$

On en déduit que la distribution d'équilibre global est de la forme

$$f_0(\boldsymbol{p}) = C\, e^{-A(\boldsymbol{p}-\boldsymbol{p}_0)^2}, \tag{3.7}$$

où les paramètres C, A et les trois composantes de $\boldsymbol{p}_0$ sont des constantes que l'on détermine en fonction des propriétés du système.

3.2. Paramètres de la distribution

Tout d'abord, le nombre total de molécules du gaz est donné par

$$N = \iint f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}, t)\, d\boldsymbol{r}\, d\boldsymbol{p}, \tag{3.8}$$

soit, à l'équilibre, par

$$N = V \int f_0(\boldsymbol{p})\, d\boldsymbol{p}, \tag{3.9}$$

V étant le volume du récipient contenant le gaz. La densité $n = N/V$ de particules est donc

$$n = C \int e^{-A(\boldsymbol{p}-\boldsymbol{p}_0)^2}\, d\boldsymbol{p} = C \int e^{-Ap^2}\, d\boldsymbol{p} = C\big(\frac{\pi}{A}\big)^{3/2}. \tag{3.10}$$

On en déduit

$$C = n\,\big(\frac{A}{\pi}\big)^{3/2}. \tag{3.11}$$

La quantité de mouvement moyenne d'une molécule du gaz est définie par

$$\langle \boldsymbol{p} \rangle = \frac{\int f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}, t)\, \boldsymbol{p}\, d\boldsymbol{p}}{\int f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}, t)\, d\boldsymbol{p}}, \tag{3.12}$$

soit, à l'équilibre, par

$$\langle \boldsymbol{p} \rangle = \frac{\int f_0(\boldsymbol{p})\, \boldsymbol{p}\, d\boldsymbol{p}}{\int f_0(\boldsymbol{p})\, d\boldsymbol{p}}. \tag{3.13}$$

On a donc

$$\langle \boldsymbol{p} \rangle = \boldsymbol{p}_0. \tag{3.14}$$

Pour un gaz n'effectuant pas de mouvement global de translation, ce que nous supposons dorénavant, $\boldsymbol{p}_0 = 0$.

Enfin, l'énergie cinétique moyenne $\langle\epsilon\rangle$ d'une molécule est définie à l'équilibre par

$$\langle\epsilon\rangle = \frac{\int f_0(\boldsymbol{p})\,\frac{p^2}{2m}\,d\boldsymbol{p}}{\int f_0(\boldsymbol{p})\,d\boldsymbol{p}}, \tag{3.15}$$

soit, puisque nous avons supposé $\boldsymbol{p}_0 = 0$,

$$\langle\epsilon\rangle = \frac{C}{2nm}\int e^{-Ap^2}\,p^2\,d\boldsymbol{p} = \frac{2\pi C}{nm}\int_0^\infty e^{-Ap^2}\,p^4\,dp = \frac{3}{4Am}. \tag{3.16}$$

La constante A est donc reliée à l'énergie cinétique moyenne par

$$A = \frac{3}{4\langle\epsilon\rangle m}. \tag{3.17}$$

On en déduit la constante de normalisation C

$$C = n\,\big(\frac{3}{4\pi\langle\epsilon\rangle m}\big)^{3/2}. \tag{3.18}$$

Finalement, la distribution d'équilibre $f_0(\boldsymbol{p})$ est donc donnée par

$$f_0(\boldsymbol{p}) = n\,\big(\frac{3}{4\pi\langle\epsilon\rangle m}\big)^{3/2}\,\exp\big(-\frac{3}{4\langle\epsilon\rangle m}\,p^2\big). \tag{3.19}$$

L'équilibre décrit ici n'est autre que l'équilibre thermodynamique d'un gaz parfait dans l'approximation classique. L'énergie cinétique moyenne d'une molécule est donc égale à sa valeur d'équipartition, c'est-à-dire à $(3/2)kT$. On peut donc réécrire la distribution d'équilibre (3.19) sous la forme équivalente

$$\boxed{f_0(\boldsymbol{p}) = n\,\big(\frac{1}{2\pi mkT}\big)^{3/2}\,\exp\big(-\frac{p^2}{2mkT}\big).} \tag{3.20}$$

Réécrite en fonction des vitesses, la distribution d'équilibre s'identifie à la *fonction de distribution des vitesses de Maxwell* :

$$F_0(\boldsymbol{v}) = n\,\big(\frac{m}{2\pi kT}\big)^{3/2}\,\exp\big(-\frac{mv^2}{2kT}\big). \tag{3.21}$$

La distribution $f_0(\boldsymbol{p})$ (formule (3.20)), non seulement annule l'intégrale de collision, mais est de plus solution de l'équation de Boltzmann : c'est bien la distribution d'équilibre global, appelée également *distribution de Maxwell-Boltzmann*.

En présence d'une force extérieure dérivant d'un potentiel, $\boldsymbol{F}(\boldsymbol{r}) = -\boldsymbol{\nabla}\mathcal{V}(\boldsymbol{r})$, la distribution d'équilibre global – c'est-à-dire la solution indépendante du temps de l'équation de Boltzmann – est

$$f_0(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p}) = f_0(\boldsymbol{p})\,\exp\big[-\mathcal{V}(\boldsymbol{r})/kT\big], \tag{3.22}$$

où $f_0(\boldsymbol{p})$ est donnée par la formule (3.20) (à condition que le gaz n'effectue pas de mouvement global de translation). En effet, l'intégrand dans l'expression (1.13) de dH/dt s'annule pour la distribution (3.22) – $\log f_0(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p})$ est un invariant collisionnel puisque $\log f_0(\boldsymbol{p})$ l'est –, et l'on vérifie que le premier membre de l'équation de Boltzmann est nul.

3.3. Entropie du gaz à l'équilibre thermodynamique

L'entropie du gaz à l'équilibre thermodynamique se calcule en utilisant la formule (1.4), dans laquelle la fonction de distribution est prise égale à $f_0(\boldsymbol{p})$ (formule (3.20)). On obtient ainsi

$$S = Nk\left(\log \frac{V}{N\lambda^3} + \frac{5}{2}\right), \tag{3.23}$$

où $\lambda = h/\sqrt{2\pi mkT}$ est la longueur d'onde thermique. Comme il se doit, cette expression n'est autre que la *formule de Sackur-Tetrode*, donnant l'entropie d'un gaz parfait classique dans l'approximation de Maxwell-Boltzmann.

4. Distributions d'équilibre local

Le terme de collision de l'équation de Boltzmann s'annule pour toute distribution d'équilibre local de la forme

$$\boxed{f^{(0)}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}, t) = n(\boldsymbol{r}, t)\,\Big[\frac{1}{2\pi mkT(\boldsymbol{r}, t)}\Big]^{3/2} \exp\Big[-\frac{(\boldsymbol{p} - m\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}, t))^2}{2mkT(\boldsymbol{r}, t)}\Big],} \tag{4.1}$$

appelée *distribution de Maxwell-Boltzmann locale*. La densité $n(\boldsymbol{r}, t)$, la vitesse moyenne $\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}, t)$ et la température $T(\boldsymbol{r}, t)$ sont des fonctions lentement variables de $\boldsymbol{r}$ et de t. La fonction $f^{(0)}$, qui n'est pas la distribution d'équilibre thermodynamique global, n'est pas une solution exacte de l'équation de Boltzmann (1.2). On a en effet

$$\Big(\frac{\partial f^{(0)}}{\partial t}\Big)_{\text{coll.}} = 0, \tag{4.2}$$

mais

$$\Big(\frac{\partial}{\partial t} + \boldsymbol{v}.\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}} + \boldsymbol{F}.\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{p}}\Big) f^{(0)}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}, t) \neq 0. \tag{4.3}$$

5. Deux paradoxes

Lorsque Boltzmann a établi le théorème H, il y a plus d'un siècle, des objections, présentées sous la forme de *paradoxes*, se sont élevées contre celui-ci. Ces paradoxes sont le *paradoxe de l'irréversibilité* – ou *paradoxe de Loschmidt* – et le *paradoxe de la récurrence* – ou *paradoxe de Zermelo* –. Ces paradoxes sont tous les deux fondés sur un énoncé incorrect du théorème H, selon lequel dH/dt serait négatif ou nul à tout instant.

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 $t + \epsilon$ ($\epsilon \to 0^+$), on a $dH/dt \leq 0$, la condition nécessaire et suffisante pour que dH/dt soit nul étant que $f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}, t)$ soit une distribution de Maxwell-Boltzmann (d'équilibre local, ou d'équilibre global). Si l'on formule ainsi correctement le théorème H, celui-ci ne donne pas prise à ces paradoxes. Nous ne mentionnons donc ceux-ci que pour leur intérêt historique.

5.1. Le paradoxe de Loschmidt

L'argument développé par J. Loschmidt en 1876 est le suivant. Les équations microscopiques du mouvement sont invariantes lorsque l'on change le signe du temps : $t \to -t$. Pour la mécanique, aucune direction du temps n'est privilégiée. Or le théorème H montre que l'équation de Boltzmann, elle, privilégie une direction du temps. D'un point de vue purement mécanique, si toutes les molécules se meuvent d'une façon telle que H diminue, il y a au moins un mouvement possible dans lequel toutes les vitesses sont renversées. Toutes les vitesses étant renversées, H devrait augmenter.

La question est au fond la suivante : comment réconcilier les processus irréversibles observés dans la nature avec la réversibilité fondamentale des équations mécaniques du mouvement sous-jacentes?

Boltzmann a essayé de répondre à l'objection soulevée par Loschmidt en expliquant que les taux de croissance et de décroissance par collisions de la fonction de distribution à une particule doivent être interprétés comme des probabilités de collision plutôt que comme des nombres réels de collisions. Ceci signifie qu'en réalité H ne décroît pas tout le temps, mais que la probabilité pour qu'il décroisse est beaucoup plus grande que la probabilité pour qu'il augmente. Plus le système est loin de l'équilibre, plus il est probable que $H(t)$ décroîtra.

Les arguments de Boltzmann n'ont pas fait taire tous ses critiques. Ce sont en fait P. et T. Ehrenfest ainsi que M. v. Smoluchowski, qui, quelques années plus tard, ont clairement expliqué la nature *statistique* de l'équation de Boltzmann. Ils ont pu montrer qu'en moyenne, pour un système initialement hors d'équilibre, la fonction H décroît au cours du temps vers sa valeur d'équilibre, mais que des fluctuations peuvent toujours se produire et se produisent effectivement. Il est en fait possible de calculer numériquement H en fonction du temps par la dynamique moléculaire. On observe qu'en effet, pour un système initialement hors d'équilibre, cette fonction décroît en moyenne, mais avec des fluctuations.

5.2. Le paradoxe de Zermelo

Ce second paradoxe est basé sur le *théorème de récurrence* de H. Poincaré (1889). Ce théorème de mécanique classique stipule que tout système mécanique d'énergie finie contenu dans un volume fini retourne après un certain temps arbitrairement près de son état initial (pour presque tous les états initiaux). Le temps nécessaire pour ce retour est appelé *temps de récurrence*. Le cycle correspondant est appelé *cycle de Poincaré*. Le mathématicien E. Zermelo pensait voir une contradiction entre le théorème H et le théorème de récurrence de Poincaré : comment H pourrait-il évoluer vers une valeur d'équilibre et s'y maintenir alors que, d'après la mécanique classique, le système doit "retracer" son évolution (1896)? Boltzmann a répondu à cette objection en montrant que pour les systèmes physiques macroscopiques, les temps de récurrence sont démesurément grands. Une estimation grossière montre en effet que la durée d'un cycle de Poincaré est de l'ordre de e^N, où N est le nombre total de molécules du système. Comme $N \approx 10^{23}$, la durée d'un cycle de Poincaré serait de l'ordre de $10^{10^{23}}$ secondes ! Ceci n'a évidemment rien à voir avec la physique.

Là encore, Boltzmann n'a pu convaincre tous ses critiques. C'est en fait Smoluchowski qui a établi clairement que le concept même d'irréversibilité est lié à la longueur du temps de récurrence. Si l'on est initialement dans un état avec un très grand temps de récurrence, le processus d'évolution apparaît irréversible. Si au contraire le temps de récurrence est court, on ne parle pas d'irréversibilité. Pour n'importe quel système physique réaliste, les temps de récurrence de Poincaré sont extrêmement longs.

On arrive ainsi à la description suivante de l'espace des phases : dans leur grande majorité, les régions de l'espace des phases décrivent une situation d'équilibre. Certaines petites régions, éparpillées dans l'espace des phases, correspondant à des situations hors d'équilibre. Presque toutes ces régions hors d'équilibre sont complètement entourées par des régions d'équilibre, que le système traverse en évoluant. Une fois qu'il atteint un état d'équilibre, il voyage à travers divers états d'équilibre, passant quelquefois à travers de petites régions hors d'équilibre. Ces événements sont des *fluctuations*. Ceci est indépendant du fait que le point représentatif dans l'espace des phases voyage dans le sens du temps ou dans le sens inverse.

Les régions de l'espace des phases où le système n'est pas en équilibre sont de dimensions diverses. Plus la région est petite, moins le système passe de temps hors de l'équilibre. Cependant certaines de ces régions peuvent être telles que des points représentatifs du système s'y trouvent piégés. Prenons l'exemple d'un gaz dans lequel les vitesses des molécules sont parallèles les unes aux autres et perpendiculaires aux parois du récipient. Ces molécules n'effectuent jamais de collisions. Elles n'atteignent donc jamais un état d'équilibre. Le point représentant ce gaz reste donc piégé dans une région particulière de l'espace des phases. Clairement, le théorème H et l'équation de Boltzmann elle-même ne sont pas applicables à un tel système. L'équation de Boltzmann requiert que le système soit suffisamment chaotique. En pratique, dans l'exemple ci-dessus, n'importe quelle imperfection ou rugosité des parois du récipient enverra les molécules hors de leurs chemins parallèles, et le système deviendra suffisamment chaotique après quelques collisions.

Bibliographie

R. Balian, *From microphysics to macrophysics*, Tome 2, Springer-Verlag, Berlin, 1992.

J. Bricmont, *Science of chaos or chaos in science?*, Physicalia Mag. **17**, 159 (1995).

B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer et B. Roulet, *Physique statistique*, Hermann, Paris, 1989.

K. Huang, *Statistical mechanics*, Seconde édition, Wiley, New York, 1987.

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

J.A. McLennan, *Introduction to non-equilibrium statistical mechanics*, Prentice Hall, Englewoods Cliffs, 1989.

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

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

10. Calcul des coefficients de transport à l'aide de l'équation de Boltzmann

1. Régime hydrodynamique

L'équation de Boltzmann s'écrit

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \boldsymbol{v}.\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}} f + \boldsymbol{F}.\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{p}} f = \Big(\frac{\partial f}{\partial t}\Big)_{\text{coll.}}, \tag{1.1}$$

où $\boldsymbol{p} = m\boldsymbol{v}$ désigne la quantité de mouvement d'une molécule de vitesse $\boldsymbol{v}$. Pour des molécules effectuant des collisions binaires, le terme de collision est de la forme

$$\Big(\frac{\partial f}{\partial t}\Big)_{\text{coll.}} = \int d\boldsymbol{p}_1 \int d\Omega\, \sigma(\Omega)\, |\boldsymbol{v} - \boldsymbol{v}_1|\, (f' f_1' - f f_1) \tag{1.2}$$

(avec les notations introduites au chapitre 8). L'équation de Boltzmann (1.1) se présente comme une équation intégro-différentielle non linéaire pour la fonction de distribution à une particule $f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}, t)$.

1.1. Libre parcours moyen et temps de collision

La distance typique parcourue par une molécule entre deux collisions est traditionnellement appelée le *libre parcours moyen* et l'intervalle de temps typique séparant deux collisions le *temps de collision*.

L'ordre de grandeur du libre parcours moyen dans un gaz à l'équilibre thermodynamique est

$$l \sim \frac{1}{n\sigma_{\text{tot.}}}, \tag{1.3}$$

où n est la densité du gaz et $\sigma_{\text{tot.}} = \int \sigma(\Omega)\, d\Omega$ la section efficace totale de collision.

L'ordre de grandeur du temps de collision est

$$\tau \sim \frac{l}{v}, \tag{1.4}$$

où v est une vitesse moléculaire typique, que l'on prend souvent de l'ordre de la vitesse moyenne.

Pour obtenir une estimation numérique de l et de τ dans un gaz à température ambiante et à la pression atmosphérique, on calcule la densité du gaz à partir de l'équation d'état ; on obtient ainsi $n \sim 2.5 \times 10^{19}$ molécules.cm^{-3}. La section efficace de diffusion est de l'ordre de πa^2, où a est un rayon moléculaire typique, de l'ordre de 2×10^{-8} cm. On a donc $\sigma_{\text{tot.}} \sim 12 \times 10^{-16}$ cm^2, d'où l'on déduit $l \sim 4 \times 10^{-5}$ cm. Si le gaz est par exemple de l'azote, la vitesse moléculaire typique à température ambiante est de l'ordre de 5×10^4 cm.s^{-1}. Le temps typique entre collisions est donc $\tau \sim 8 \times 10^{-10}$ s.

1.2. Limite hydrodynamique

Si les collisions sont suffisamment efficaces, l'évolution d'un gaz initialement hors d'équilibre comprend une première étape de relaxation vers un équilibre local[1] sur des distances de l'ordre du libre parcours moyen l et des temps de l'ordre du temps de collision τ. Cette première étape est suivie d'une autre, dite *régime hydrodynamique*, mettant en jeu des distances caractéristiques grandes devant l et des temps caractéristiques grands devant τ. Désignons par $\boldsymbol{q}$ et ω un vecteur d'onde et une fréquence angulaire typiques des modifications imposées au milieu (par exemple par la force extérieure $\boldsymbol{F}$). La limite hydrodynamique est celle des excitations de grande longueur d'onde et de basse fréquence :

$$ql \ll 1, \qquad \omega\tau \ll 1. \tag{1.5}$$

Nous nous intéressons ici au calcul des coefficients de transport dans le régime hydrodynamique. Nous supposons que l'amplitude des forces extérieures ou des gradients appliqués n'est pas trop grande, de sorte que la fonction de distribution f reste proche à tout instant d'une fonction de distribution d'équilibre local $f^{(0)}$. Les écarts à l'équilibre local restant petits, on écrit f sous la forme

$$f = f^{(0)} + f^{(1)}, \qquad f^{(1)} \ll f^{(0)}. \tag{1.6}$$

2. Approximation du temps de relaxation. Réponse linéaire

Les principales difficultés techniques de la résolution de l'équation de Boltzmann proviennent de la forme compliquée (1.2) du terme $(\partial f/\partial t)_{\text{coll.}}$; c'est pourquoi l'on généralement amené à faire des hypothèses simplificatrices sur l'intégrale de collision.

L'effet principal du terme $(\partial f/\partial t)_{\text{coll.}}$ est de faire relaxer la fonction de distribution vers une fonction de distribution d'équilibre local $f^{(0)}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}, t)$. De manière

---

[1] Dans le cas où le libre parcours moyen est très supérieur aux dimensions du récipient, le régime de transport est dit *régime balistique* ou *régime de Knudsen*. Les collisions sur les parois jouent alors un rôle essentiel, contrairement à ce que nous avons supposé en établissant l'équation de Boltzmann. Un tel régime prévaut par exemple pour le transport électronique dans les dispositifs microélectroniques de très petites dimensions.

générale, les distributions d'équilibre local sont de la forme

$$f^{(0)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},t)=n(\boldsymbol{r},t)\big[\frac{1}{2\pi mkT(\boldsymbol{r},t)}\big]^{3/2}\,\exp\big[-\frac{(\boldsymbol{p}-m\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r},t))^2}{2mkT(\boldsymbol{r},t)}\big], \tag{2.1}$$

Elles sont caractérisées par la densité $n(\boldsymbol{r},t)$, la vitesse moyenne $\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r},t)$ et la température $T(\boldsymbol{r},t)$, fonctions lentement variables de l'espace et du temps. La décomposition (1.6) n'étant pas unique *a priori*, il conviendra dans chaque situation physique de déterminer les paramètres de la distribution $f^{(0)}$ appropriée.

Dans l'*approximation du temps de relaxation*, on suppose que si la distribution f est différente d'une distribution d'équilibre local, l'effet principal des collisions est de ramener f vers une distribution d'équilibre local $f^{(0)}$, de manière exponentielle, avec un temps de relaxation – de l'ordre du temps de collision τ – dépendant généralement de la vitesse $\boldsymbol{v}$ et noté $\tau(\boldsymbol{v})$. Dans cette approximation l'équation de Boltzmann (1.1) prend la forme beaucoup plus simple d'une équation aux dérivées partielles,

$$\frac{\partial f}{\partial t}+\boldsymbol{v}.\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}}f+\boldsymbol{F}.\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{p}}f_{=}-\frac{f-f^{(0)}}{\tau(\boldsymbol{v})}, \tag{2.2}$$

que l'on peut aussi écrire sous la forme :

$$f=f^{(0)}-\tau(\boldsymbol{v})\big(\frac{\partial f}{\partial t}+\boldsymbol{v}.\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}}f+\boldsymbol{F}.\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{p}}f\big). \tag{2.3}$$

La distribution d'équilibre local $f^{(0)}$, si elle annule l'intégrale de collision (sous sa forme exacte (1.2) comme sous sa forme approchée $-(f-f^{(0)})/\tau(\boldsymbol{v})$), n'est cependant pas solution de l'équation de Boltzmann.

Le terme de collision au membre de droite de l'équation (2.2) s'écrit $-f^{(1)}/\tau(\boldsymbol{v})$. Quant au membre de gauche de cette équation, on le calcule de manière approchée en tenant compte de l'hypothèse $f^{(1)}\ll f^{(0)}$, et en ne gardant que les termes d'ordre le plus bas par rapport à la perturbation qui fait s'écarter le système de l'équilibre local. Il est ainsi possible de calculer les coefficients de tranport en réponse linéaire. Nous allons illustrer cette méthode sur deux exemples. Le premier exemple est le calcul de la conductivité électrique d'un gaz de particules classiques, le second est celui du coefficient de viscosité d'un gaz.

3. Conductivité électrique

On considère un gaz de particules de masse m et de charge q en présence d'un champ électrique E_x, appliqué dans la direction x, spatialement uniforme et constant dans le temps. Les particules considérées sont classiques. Il peut s'agir par exemple d'ions dans un gaz, diffusés par les collisions sur les molécules neutres du gaz[2].

Le champ électrique appliqué crée une situation hors d'équilibre. La densité de courant $\boldsymbol{J} = nq\langle \boldsymbol{v} \rangle$ se calcule à l'aide de la fonction de distribution f :

$$\boldsymbol{J} = q \int f\, \boldsymbol{v}\, d\boldsymbol{p}. \tag{3.1}$$

Pour calculer f, nous allons résoudre l'équation de Boltzmann écrite dans l'approximation du temps de relaxation sous la forme (2.2). Le champ électrique appliqué étant homogène et constant, l'équation (2.2) se réduit, en régime stationnaire et uniforme, à

$$qE_x \frac{\partial f}{\partial p_x} = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau}. \tag{3.2}$$

Nous supposons de plus ici, pour simplifier les calculs, que le temps de relaxation $\tau(\boldsymbol{v})$ est constant, indépendant de la vitesse des particules.

3.1. Paramètres de la distribution d'équilibre local

Il est nécessaire de préciser les paramètres de la distribution d'équilibre local $f^{(0)}$. De manière générale, celle-ci est de la forme (2.1), où la densité, la vitesse moyenne et la température locales dépendent *a priori* de la position et du temps. Toutefois, comme nous avons supposé le champ électrique uniforme et constant, il est cohérent d'admettre que la densité, la vitesse moyenne et la température locales sont elles aussi uniformes et constantes. La distribution d'équilibre local $f^{(0)}$ se réduit alors à une fonction de $\boldsymbol{p}$:

$$f^{(0)}(\boldsymbol{p}) = n\big(\frac{1}{2\pi mkT_e}\big)^{3/2} \exp[-\frac{(\boldsymbol{p} - m\boldsymbol{u})^2}{2mkT_e}]. \tag{3.3}$$

Dans l'expression (3.3), $\boldsymbol{u}$ désigne la vitesse moyenne des particules et T_e leur température, qui peut être différente de la température du thermostat si l'on tient compte des phénomènes de *chauffage* : pour un champ suffisamment fort, la température des ions dans un gaz peut devenir différente de celle des atomes neutres du gaz[3].

[2] Il peut s'agir également d'un gaz d'électrons dans un semi-conducteur non dégénéré. Dans ce dernier cas, il existe plusieurs mécanismes de collisions faisant intervenir les électrons, à savoir, essentiellement, les collisions sur les impuretés et sur les défauts cristallins d'une part, et les interactions avec les vibrations de réseau (collisions électron-phonon) d'autre part. L'intégrale de collision de l'équation de Boltzmann doit être convenablement réécrite pour décrire ces différents mécanismes de collision. En pratique, dans ce contexte aussi, on utilise la méthode de résolution approchée exposée ici (approximation du temps de relaxation et linéarisation de l'équation), si bien que le calcul décrit ci-dessous peut s'appliquer à ce cas. Le transport électronique dans les solides sera traité beaucoup plus en détail dans les chapitres 12 à 14.

[3] De même, dans un semiconducteur, la température des électrons peut différer de celle du réseau cristallin. On est alors en présence d'*électrons chauds*. Quelques éléments sont donnés à ce sujet dans l'Appendice 10.

Lorsque l'on peut négliger les phénomènes de chauffage, on suppose *à la fois* que $T_e = T$ et que $\boldsymbol{u} = 0$. La distribution d'équilibre local (3.3) est alors identique à la distribution d'équilibre thermodynamique de Maxwell-Boltzmann,

$$f_0(\boldsymbol{p}) = n\Big(\frac{1}{2\pi mkT}\Big)^{3/2} \exp[-\frac{\boldsymbol{p}^2}{2mkT}]. \tag{3.4}$$

Finalement, tout se passe comme si, dès le début, on avait écrit le second membre de l'équation de Boltzmann sous la forme $-[f - f_0(\boldsymbol{p})]/\tau$, $f_0(\boldsymbol{p})$ étant la distribution d'équilibre global. Néanmoins, il aurait été dangereux d'écrire ceci *a priori* : le contenu physique de l'approximation du temps de relaxation est celui d'une relaxation, due au terme de collision, vers un équilibre local.

Supposons E_x petit. On s'attend alors à ce que la fonction de distribution f diffère peu de $f^{(0)}$, et on écrit f sous la forme (1.6). On obtient, à l'ordre le plus bas par rapport à la perturbation créée par le champ électrique,

$$f^{(1)} = -q\tau\, E_x \frac{\partial f^{(0)}}{\partial p_x}, \tag{3.5}$$

c'est-à-dire

$$f^{(1)} = -e\tau\, E_x \frac{\partial f_0(\boldsymbol{p})}{\partial p_x}. \tag{3.6}$$

On peut maintenant calculer la densité de courant $\boldsymbol{J}$:

$$\boldsymbol{J} = q \int f_0(\boldsymbol{p})\, \boldsymbol{v}\, d\boldsymbol{p} - q^2\tau\, E_x \int \frac{\partial f_0}{\partial p_x}\, \boldsymbol{v}\, d\boldsymbol{p}. \tag{3.7}$$

Le premier terme de l'expression ci-dessus est nul par symétrie. Quant au second, il se calcule facilement si l'on remarque que

$$\frac{\partial f_0}{\partial p_x} = -\frac{p_x}{mkT} f_0. \tag{3.8}$$

On obtient ainsi :

$$\begin{aligned} J_x &= \frac{q^2\tau}{m^2kT}\, E_x \int f_0\, p_x^2\, d\boldsymbol{p}, \\ J_y &= \frac{q^2\tau}{m^2kT}\, E_x \int f_0\, p_x p_y\, d\boldsymbol{p}, \\ J_z &= \frac{q^2\tau}{m^2kT}\, E_x \int f_0\, p_x p_z\, d\boldsymbol{p}. \end{aligned} \tag{3.9}$$

Clairement, par symétrie, $J_y = J_z = 0$. Par ailleurs, comme

$$\int f_0\, p_x^2\, d\boldsymbol{p} = n\langle p_x^2 \rangle = nmkT \tag{3.10}$$

(valeur d'équipartition), on a

$$J_x = \frac{nq^2\tau}{m}\,E_x. \tag{3.11}$$

L'équation ci-dessus n'est autre que la loi d'Ohm. Le calcul fournit une expression microscopique de la conductivité électrique,

$$\boxed{\sigma = \frac{nq^2\tau}{m},} \tag{3.12}$$

appelée *formule de Drude-Lorentz.*

3.2. Modèle de Drude

Lorsque le temps de relaxation ne dépend pas de la vitesse des particules, il n'est pas en fait nécessaire de recourir à l'équation de Boltzmann pour calculer la conductivité électrique. Il suffit en effet d'écrire pour la vitesse moyenne des particules l'équation de mouvement

$$m\frac{d\langle \boldsymbol{v}\rangle}{dt} + m\frac{\langle \boldsymbol{v}\rangle}{\tau} = q\boldsymbol{E}, \tag{3.13}$$

d'où l'on déduit, en régime stationnaire,

$$\langle \boldsymbol{v}\rangle = \frac{q\tau}{m}\,\boldsymbol{E}. \tag{3.14}$$

C'est le *modèle de Drude*, premier modèle du transport dans les solides, établi en 1900. La mobilité de dérive μ_D des particules est

$$\mu_D = \frac{q\tau}{m}, \tag{3.15}$$

et la conductivité $\sigma = nq\mu_D$ est donnée par la formule (3.12).

Comme nous le verrons dans les chapitre 12 à 14, l'équation de Boltzmann permet de traiter des cas plus compliqués où la dépendance du temps de relaxation par rapport à la vitesse des particules est effectivement prise en compte.

4. Coefficient de viscosité

On considère un gaz de densité et de température uniformes dans l'espace et constantes dans le temps, avec une vitesse moyenne donnée par

$$\begin{aligned} u_x &= A + By \\ u_y &= u_z = 0, \end{aligned} \tag{4.1}$$

Fig. 1. Écoulement horizontal d'un gaz avec une vitesse moyenne augmentant linéairement avec la hauteur

où A et B sont des constantes. On peut se représenter le gaz comme constitué de différentes couches glissant les unes sur les autres, comme le montre la Fig. 1.

On considère la force de frottement Φ par unité de surface subie par le gaz situé au-dessus d'un plan donné (représenté par la ligne en pointillés sur la Fig. 1). Le *coefficient de viscosité* η est défini expérimentalement par la *loi de Newton*,

$$\boxed{\Phi = -\eta \frac{\partial u_x}{\partial y}.} \tag{4.2}$$

Le gaz situé au-dessus du plan subit une force de frottement tangentielle, parce qu'il perd de la composante x de quantité de mouvement au profit du gaz situé au-dessous du plan. Donc la force Φ est égale à la composante x de quantité de mouvement transportée par seconde et par unité de surface dans la direction y. La quantité transportée est $m(v_x - u_x)$, tandis que le flux assurant le transport est $n(v_y - u_y)$. On a donc :

$$\Phi = mn\langle (v_x - u_x)(v_y - u_y)\rangle. \tag{4.3}$$

La force Φ s'identifie avec l'élément non diagonal P_{yx} du *tenseur des pressions*.

Il est commode ici de travailler à l'aide de la fonction de distribution $F(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t)$. La force de frottement Φ se calcule à l'aide de cette fonction de distribution comme

$$\Phi = m \int F(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t)\,(v_x - u_x)(v_y - u_y)\,d\boldsymbol{v}. \tag{4.4}$$

Pour obtenir la fonction de distribution $F(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t)$, on résout l'équation de Boltzmann écrite dans l'approximation du temps de relaxation, ce dernier étant supposé indépendant de la vitesse. La vitesse moyenne locale $\boldsymbol{u}$ ne dépendant pas du temps, il existe un régime d'écoulement stationnaire. Comme il n'y a pas de force extérieure appliquée, l'équation de Boltzmann s'écrit simplement, en régime stationnaire,

$$v_y \frac{\partial F}{\partial y} = -\frac{F - F^{(0)}}{\tau}, \tag{4.5}$$

où $F^{(0)}$ est une distribution d'équilibre local à déterminer.

Supposons $\partial u_x/\partial y$ relativement faible. On s'attend alors à ce que F diffère peu de $F^{(0)}$. Posant $F = F^{(0)} + F^{(1)}$ ($F^{1)} \ll F^{(0)}$), on écrit, à l'ordre le plus bas,

$$F^{(1)} = -\tau v_y \frac{\partial F^{(0)}}{\partial y}. \tag{4.6}$$

Comme la densité et la température du gaz sont uniformes dans l'espace et constantes dans le temps, la distribution d'équilibre local est de la forme

$$F^{(0)}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}) = n\big(\frac{m}{2\pi kT}\big)^{3/2} \exp\big[-\frac{m(\boldsymbol{v} - \boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}))^2}{2kT}\big], \tag{4.7}$$

où $\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})$ est la vitesse moyenne locale des particules (vitesse d'écoulement du gaz). Posons pour simplifier $\boldsymbol{U} = \boldsymbol{v} - \boldsymbol{u}$ ($U_x = v_x - u_x$, $U_y = v_y$, $U_z = v_z$) : $\boldsymbol{U}$ est la vitesse des particules dans un repère lié au fluide en mouvement. L'expression (4.7) se réécrit :

$$F^{(0)}(\boldsymbol{U}) = n\big(\frac{m}{2\pi kT}\big)^{3/2} \exp\big[-\frac{mU^2}{2kT}\big]. \tag{4.8}$$

Cette fonction de distribution dépend de y par l'intermédiaire de U_x. Par suite

$$\frac{\partial F^{(0)}}{\partial y} = \frac{\partial U_x}{\partial y}\frac{\partial F^{(0)}}{\partial U_x} = -\frac{\partial u_x}{\partial y}\frac{\partial F^{(0)}}{\partial U_x} = \frac{mU_x}{kT}\frac{\partial u_x}{\partial y}F^{(0)}. \tag{4.9}$$

On en déduit :

$$F^{(1)} = -\frac{m\tau}{kT}U_xU_y\frac{\partial u_x}{\partial y}F^{(0)}. \tag{4.10}$$

On peut maintenant calculer la force de frottement Φ. On a :

$$\Phi = m\int (F^{(0)} + F^{(1)})U_xU_y\, d\boldsymbol{U}, \tag{4.11}$$

soit

$$\Phi = m\int F^{(0)}U_xU_y\, d\boldsymbol{U} - \frac{m^2\tau}{kT}\frac{\partial u_x}{\partial y}\int F^{(0)}U_x^2U_y^2\, d\boldsymbol{U}. \tag{4.12}$$

Le premier terme de l'équation ci-dessus est nul par symétrie. Pour calculer le second, on décompose l'intégrale triple sur $d\boldsymbol{U}$ en produit de trois intégrales simples, c'est-à-dire :

$$\int \exp\big[-\frac{mU^2}{2kT}\big]U_x^2U_y^2\, d\boldsymbol{U} = \Big[\int_{-\infty}^{\infty}\exp\big[-\frac{mU^2}{2kT}\big]U^2\, dU\Big]^2\Big[\int_{-\infty}^{\infty}\exp\big[-\frac{mU^2}{2kT}\big]\, dU\Big]. \tag{4.13}$$

On effectue le changement de variable $U = x\sqrt{2kT/m}$ et on utilise la formule

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} x^{2\alpha-1}\, dx = \Gamma(\alpha), \tag{4.14}$$

où Γ désigne la fonction eulérienne de seconde espèce (fonction gamma d'Euler)[4]. Tous calculs faits, il vient

$$\Phi = -nkT\tau \frac{\partial u_x}{\partial y}, \tag{4.15}$$

soit, pour le coefficient de viscosité,

$$\boxed{\eta = nkT\tau.} \tag{4.16}$$

Le temps de relaxation τ, du même ordre de grandeur que le temps de collision, varie comme celui-ci en raison inverse de la densité n du gaz formules (1.3) et (1.4)). 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 obtenu expérimentalement par Maxwell en 1860.

Le calcul effectué ici n'est bien sûr valable que si l'équation de Boltzmann elle-même est applicable, ce qui suppose le gaz *dilué* (seules les collisions binaires sont prises en compte) mais pas *raréfié*. Le libre parcours moyen doit donc rester petit devant les dimensions caractéristiques du récipient contenant le gaz, sinon les collisions sur les parois prédomineraient sur les collisions intermoléculaires. La notion même de viscosité perdrait alors sa signification.

[4] $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$, $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$.

Appendice 10
Électrons chauds

Revenons au cas du transport dans un semiconducteur non dégénéré. Lorsque le champ appliqué est suffisamment fort pour qu'il soit nécessaire de prendre en compte les phénomènes de chauffage, il faut garder pour la fonction de distribution d'équilibre local la forme (3.3) avec ses deux paramètres $\boldsymbol{u}$ et T_e. Cette distribution est appelée quelquefois *maxwellienne déplacée*. Le problème à résoudre est alors celui de la détermination de $\boldsymbol{u}$ et de T_e.

Pour cela, on doit écrire les équations de conservation de l'impulsion et de l'énergie en régime permanent[5]. On obtient ainsi deux équations qui, lorsque $\frac{1}{2}\, mu^2 \ll kT_e$, sont de la forme

$$nE_x = u\,\mathcal{F}_p(T_e) \tag{A.10.1}$$

et

$$nquE_x = \mathcal{F}_e(T_e). \tag{A.10.2}$$

Dans les deux équations ci-dessus, la forme analytique exacte des fonctions $\mathcal{F}_p$ et $\mathcal{F}_e$ est compliquée et dépend des détails des mécanismes de collision. Étudier ces fonctions – et déterminer $\boldsymbol{u}$ et T_e – est l'objet de la théorie des *électrons chauds* dans les semiconducteurs, théorie qui sort du cadre de ce cours.

Il faut cependant souligner qu'on peut montrer que $\mathcal{F}_e$ tend vers zéro lorsque $T_e \to T$. C'est pourquoi, lorsque l'on néglige les phénomènes de chauffage, c'est-à-dire lorsque $T_e = T$, on a également $\boldsymbol{u} = 0$. Ceci justifie *a posteriori* l'hypothèse faite ci-dessus selon laquelle la fonction de distribution d'équilibre local est identique dans ce cas à la distribution d'équilibre thermodynamique $f_0(\boldsymbol{p})$.

[5] Voir le chapitre 12.

Bibliographie

R. Balian, *From microphysics to macrophysics*, Tome 2, Springer-Verlag, Berlin, 1992.

K. Huang, *Statistical mechanics*, Seconde édition, Wiley, New York, 1987.

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

L. Landau et E. Lifchitz, *Mécanique des fluides*, Seconde édition, Éditions Mir, Moscou, 1989.

J.A. McLennan, *Introduction to nonequilibrium statistical mechanics*, Prentice Hall, Englewoods Cliffs, 1989.

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

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

11. Les lois de conservation de l'hydrodynamique

1. Introduction

Il est possible, à partir de l'équation de Boltzmann, de démontrer les lois phénoménologiques de l'hydrodynamique, leur donnant ainsi une justification microscopique dans le contexte des gaz dilués.

Dans une première étape, nous préciserons les conséquences de l'équation de Boltzmann pour les quantités conservées au cours d'une collision. On aboutit ainsi à des équations de bilan locales, qui cependant restent vides de contenu physique tant que la fonction de distribution solution de l'équation de Boltzmann n'est pas précisée.

Dans une seconde étape, nous utiliserons deux types d'approximations pour cette solution. Ceci nous permettra successivement d'obtenir les équations de l'hydrodynamique d'un fluide parfait, puis celles d'un fluide visqueux. Ces approximations constituent les deux premiers ordres d'un développement systématique proposé par S. Chapman et D. Enskog des solutions dites *normales* (fonctions de la densité, de la vitesse moyenne et de la température locales) de l'équation de Boltzmann.

2. Équations de bilan locales

Pour étudier les phénomènes hors d'équilibre, on doit tout d'abord résoudre l'équation de Boltzmann, avec des conditions initiales données, afin d'obtenir à chaque instant la fonction de distribution à une particule $f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}, t)$.

Soit $\chi(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}, t)$ une quantité associée à une molécule de quantité de mouvement $\boldsymbol{p} = m\boldsymbol{v}$, telle que dans toute collision $\{\boldsymbol{p}, \boldsymbol{p}_1\} \to \{\boldsymbol{p}', \boldsymbol{p}'_1\}$ ayant lieu au point $\boldsymbol{r}$ à l'instant t on ait

$$\chi + \chi_1 = \chi' + \chi'_1. \tag{2.1}$$

Dans la formule (2.1), on a utilisé les notations simplifiées

$$\begin{aligned} \chi &\equiv \chi(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}, t), \\ \chi_1 &\equiv \chi(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}_1, t), \\ \chi' &\equiv \chi(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}', t), \\ \chi'_1 &\equiv \chi(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}'_1, t). \end{aligned} \tag{2.2}$$

La masse m, les trois composantes de la quantité de mouvement $\boldsymbol{p} = m\boldsymbol{v}$, et l'énergie cinétique dans le repère lié au fluide[1], $\epsilon = \frac{1}{2}m[\boldsymbol{v} - \boldsymbol{u}(\boldsymbol{r},t)]^2$, où $\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r},t)$ est la vitesse moyenne locale, sont des quantités conservées lors de la collision élastique de deux molécules (invariants collisionnels). Pour chacune de ces cinq quantités, il est possible de déduire rigoureusement de l'équation de Boltzmann des équations de bilan locales.

2.1. Théorème général de bilan

Nous allons tout d'abord démontrer le théorème suivant,

$$\boxed{\int \chi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},t)\Big(\frac{\partial f}{\partial t}\Big)_{\text{coll.}}\,d\boldsymbol{p} = 0,} \tag{2.3}$$

où $(\partial f/\partial t)_{\text{coll.}}$ est le second membre de l'équation de Boltzmann et $\chi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},t)$ l'un quelconque des cinq invariants collisionnels. En revenant à la définition de $(\partial f/\partial t)_{\text{coll.}}$ (avec les notations introduites au chapitre 8), on a :

$$\int \chi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},t)\Big(\frac{\partial f}{\partial t}\Big)_{\text{coll.}}\,d\boldsymbol{p} = \int d\boldsymbol{p}\int d\boldsymbol{p}_1\int d\Omega\,\sigma(\Omega)|\boldsymbol{v}-\boldsymbol{v}_1|\,\chi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},t)\,(f'f_1'-ff_1). \tag{2.4}$$

Pour calculer cette expression, on raisonne comme pour la démonstration du théorème H. On remarque tout d'abord qu'on ne change rien à l'intégrale étudiée si l'on permute les quantités de mouvement $\boldsymbol{p}$ et $\boldsymbol{p}_1$. L'expression (2.4) s'écrit donc tout aussi bien :

$$\int \chi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v},t)\Big(\frac{\partial f}{\partial t}\Big)_{\text{coll.}}\,d\boldsymbol{p} = \frac{1}{2}\int d\boldsymbol{p}\int d\boldsymbol{p}_1\int d\Omega\,\sigma(\Omega)|\boldsymbol{v}-\boldsymbol{v}_1|\,(\chi+\chi_1)\,(f'f_1'-ff_1). \tag{2.5}$$

Associons à la collision $\{\boldsymbol{p},\boldsymbol{p}_1\}\to\{\boldsymbol{p}',\boldsymbol{p}_1'\}$ la collision inverse $\{\boldsymbol{p}',\boldsymbol{p}_1'\}\to\{\boldsymbol{p},\boldsymbol{p}_1\}$. Les sections efficaces sont les mêmes et, par ailleurs,

$$|\boldsymbol{v}-\boldsymbol{v}_1| = |\boldsymbol{v}'-\boldsymbol{v}_1'|$$

et

$$d\boldsymbol{p}\,d\boldsymbol{p}_1 = d\boldsymbol{p}'\,d\boldsymbol{p}_1'.$$

Il vient ainsi :

$$\int \chi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v},t)\Big(\frac{\partial f}{\partial t}\Big)_{\text{coll.}}\,d\boldsymbol{p} = \frac{1}{4}\int d\boldsymbol{p}\int d\boldsymbol{p}_1\int d\Omega\,\sigma(\Omega)|\boldsymbol{v}-\boldsymbol{v}_1|\,(\chi+\chi_1-\chi'-\chi_1')\,(f'f_1'-ff_1). \tag{2.6}$$

[1] Le choix de l'énergie cinétique dans le repère lié au fluide est motivé par le fait que la valeur moyenne de cette quantité est liée à la densité locale d'*énergie interne*.

Comme χ est un invariant collisionnel et vérifie l'équation (2.1), le second membre de l'équation (2.6) est nul, d'où le théorème annoncé (formule (2.3)).

Le théorème général de bilan associé à l'équation de Boltzmann s'obtient en multipliant les deux membres de celle-ci par χ et en intégrant sur les quantités de mouvement. D'après le théorème (2.3), le terme de collision ne contribue pas, et nous avons simplement, $\boldsymbol{F}$ désignant la force extérieure appliquée – dont nous supposons ici qu'elle ne dépend pas de la vitesse –,

$$\int \chi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},t)\Big(\frac{\partial f}{\partial t}+\boldsymbol{v}.\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}}f+\boldsymbol{F}.\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{p}}f\Big)\,d\boldsymbol{p}=0. \tag{2.7}$$

On peut réécrire l'équation (2.7) sous la forme équivalente :

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}\int \chi f\,d\boldsymbol{p}-\int f\frac{\partial\chi}{\partial t}\,d\boldsymbol{p}+\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}}.\int\chi\boldsymbol{v}f\,d\boldsymbol{p}-\int\boldsymbol{v}f.\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}}\chi\,d\boldsymbol{p}&\\+\int\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{p}}.(\chi\boldsymbol{F}f)\,d\boldsymbol{p}-\int f\boldsymbol{F}.\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{p}}\chi\,d\boldsymbol{p}=0.&\end{aligned} \tag{2.8}$$

La fonction de distribution f s'annulant lorsque $|\boldsymbol{p}|\to\infty$, le cinquième terme de l'équation ci-dessus est nul. L'équation (2.7) prend finalement la forme du théorème général de bilan

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle n\chi\rangle-n\langle\frac{\partial\chi}{\partial t}\rangle+\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}}.\langle n\chi\boldsymbol{v}\rangle-n\langle\boldsymbol{v}.\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}}\chi\rangle-n\langle\boldsymbol{F}.\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{p}}\chi\rangle=0, \tag{2.9}$$

où $n\equiv n(\boldsymbol{r},t)$ est la densité locale, indépendante de la vitesse, et qui peut par conséquent figurer indifféremment à l'intérieur ou à l'extérieur des valeurs moyennes.

À partir du théorème général (2.9), on peut établir trois équations de bilan locales, pour la masse, la quantité de mouvement et l'énergie interne. Dans la suite de ce chapitre (sauf lorsque le contexte pourrait prêter à confusion), $\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}}$ sera désigné simplement par $\boldsymbol{\nabla}$.

2.2. Équation de bilan locale de la masse

Posant $\chi=m$, on déduit immédiatement du théorème (2.9) l'équation

$$\frac{\partial}{\partial t}(mn)+\boldsymbol{\nabla}.\langle mn\boldsymbol{v}\rangle=0. \tag{2.10}$$

En introduisant la densité locale de masse $\rho(\boldsymbol{r},t)=mn(\boldsymbol{r},t)$, on met l'équation (2.10) sous la forme de l'équation de bilan locale de la masse,

$$\boxed{\frac{\partial\rho}{\partial t}+\boldsymbol{\nabla}.(\rho\boldsymbol{u})=0.} \tag{2.11}$$

La masse est une quantité conservée. L'équation de bilan locale de la masse est une équation de continuité : il n'y a pas de terme de source. Le flux de masse est $\boldsymbol{J} = \rho \boldsymbol{u}$. C'est un flux *convectif*[2].

L'équation (2.11) peut se réécrire sous la forme équivalente

$$\Big(\frac{\partial}{\partial t} + \boldsymbol{u}.\boldsymbol{\nabla}\Big)\rho + \rho\, \boldsymbol{\nabla}.\boldsymbol{u} = 0, \tag{2.12}$$

qui fait intervenir la dérivée particulaire ou hydrodynamique $\frac{d}{dt} \equiv \frac{\partial}{\partial t} + \boldsymbol{u}.\boldsymbol{\nabla}$.

2.3. Équation de bilan locale de la quantité de mouvement

Posant ensuite $\chi = m v_i$, on obtient, à partir du théorème (2.9),

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle \rho v_i\rangle + \boldsymbol{\nabla}.\langle \rho v_i \boldsymbol{v}\rangle - \frac{1}{m}\rho F_i = 0. \tag{2.13}$$

Remarquant que

$$\langle v_i v_j\rangle = \langle (v_i - u_i)(v_j - u_j)\rangle + u_i u_j, \tag{2.14}$$

on peut réécrire l'ensemble des trois équations (2.13) (pour $i = x, y, z$) sous la forme de l'équation de bilan locale de la quantité de mouvement :

$$\boxed{\frac{\partial(\rho \boldsymbol{u})}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla}.(\rho \boldsymbol{u}\boldsymbol{u} + \underline{P}) = \frac{\rho}{m}\,\boldsymbol{F}.} \tag{2.15}$$

Dans l'équation (2.15), $\rho\boldsymbol{u}\boldsymbol{u}$ désigne le tenseur de composantes $\rho u_i u_j$ et $\underline{P}$ désigne le tenseur des pressions, de composantes

$$P_{ij} = \rho\langle (v_i - u_i)(v_j - u_j)\rangle. \tag{2.16}$$

En l'absence de forces extérieures, la quantité de mouvement est une quantité conservée. Le flux de quantité de mouvement est le tenseur $\rho\boldsymbol{u}\boldsymbol{u} + \underline{P}$. En présence d'une force extérieure $\boldsymbol{F}$, la quantité de mouvement n'est pas une quantité conservée : la source de quantité de mouvement est $\frac{\rho}{m}\boldsymbol{F}$.

En tenant compte de l'équation de continuité (2.11), on peut réécrire l'équation (2.15) sous la forme équivalente

$$\boxed{\Big(\frac{\partial}{\partial t} + \boldsymbol{u}.\boldsymbol{\nabla}\Big)\boldsymbol{u} = \frac{1}{m}\,\boldsymbol{F} - \frac{1}{\rho}\,\boldsymbol{\nabla}.\underline{P}.} \tag{2.17}$$

[2] Il n'y a pas ici de contribution diffusive au flux de masse, puisque nous considérons un système à un seul constituant.

2.4. Équation de bilan locale de l'énergie interne

Enfin, posant $\chi = \frac{1}{2}m[\boldsymbol{v} - \boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}, t)]^2$, on vérifie tout d'abord facilement que $\langle \partial\chi/\partial t\rangle = 0$, et, de même, que $\langle \boldsymbol{\nabla_p}\chi\rangle = 0$. On obtient donc, à partir du théorème (2.9), l'équation

$$\frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial t}\langle\rho[\boldsymbol{v}-\boldsymbol{u}]^2\rangle + \frac{1}{2}\boldsymbol{\nabla}.\langle\rho\boldsymbol{v}[\boldsymbol{v}-\boldsymbol{u}]^2\rangle - \frac{1}{2}\rho\langle\boldsymbol{v}.\boldsymbol{\nabla}[\boldsymbol{v}-\boldsymbol{u}]^2\rangle = 0. \tag{2.18}$$

On définit la densité locale d'énergie interne par unité de masse, $e_{\text{int.}}(\boldsymbol{r}, t)$, par

$$e_{\text{int.}}(\boldsymbol{r}, t) = \frac{1}{2}\langle[\boldsymbol{v} - \boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}, t)]^2\rangle \tag{2.19}$$

et le *flux de chaleur*, $\boldsymbol{J}_Q$, par

$$\boldsymbol{J}_Q = \frac{1}{2}\rho(\boldsymbol{r}, t)\,\langle(\boldsymbol{v} - \boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}, t))[\boldsymbol{v} - \boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}, t)]^2\rangle. \tag{2.20}$$

On a les relations

$$\frac{1}{2}\rho\langle\boldsymbol{v}[\boldsymbol{v}-\boldsymbol{u}]^2\rangle = \frac{1}{2}\rho\langle(\boldsymbol{v}-\boldsymbol{u})[\boldsymbol{v}-\boldsymbol{u}]^2\rangle + \frac{1}{2}\rho\boldsymbol{u}\langle[\boldsymbol{v}-\boldsymbol{u}]^2\rangle = \boldsymbol{J}_Q + \rho e_{\text{int.}}\boldsymbol{u} \tag{2.21}$$

et

$$\rho\langle v_i(v_j - u_j)\rangle = \rho\langle(v_i - u_i)(v_j - u_j)\rangle = P_{ij}. \tag{2.22}$$

En utilisant ces deux relations, on met l'équation (2.18) sous la forme de l'équation de bilan locale de l'énergie interne :

$$\boxed{\frac{\partial(\rho e_{\text{int.}})}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla}.[\boldsymbol{J}_Q + \rho e_{\text{int.}}\boldsymbol{u}] = -\underline{P} : \boldsymbol{\nabla}\boldsymbol{u}.} \tag{2.23}$$

Le flux d'énergie interne est la somme du flux de chaleur $\boldsymbol{J}_Q$ (flux conductif) et du flux convectif $\rho e_{\text{int.}}\boldsymbol{u}$. L'énergie interne n'est pas une grandeur conservée : la source d'énergie interne est $-\underline{P} : \boldsymbol{\nabla}\boldsymbol{u}$.

En tenant compte de l'équation de continuité (2.11), on peut réécrire l'équation (2.23) sous la forme équivalente

$$\boxed{\left(\frac{\partial}{\partial t} + \boldsymbol{u}.\boldsymbol{\nabla}\right)e_{\text{int.}} + \frac{1}{\rho}\boldsymbol{\nabla}.\boldsymbol{J}_Q = -\frac{1}{\rho}\,\underline{P} : \boldsymbol{\nabla}\boldsymbol{u}.} \tag{2.24}$$

Les équations de bilan locales de la masse (équation (2.11)), de la quantité de mouvement (équations (2.15) ou (2.17)) et de l'énergie interne (équations (2.23) ou (2.24)) sont exactes. Cependant, les équations de bilan local de la quantité de mouvement et de l'énergie interne font intervenir le tenseur des pressions $\underline{P}$ et le flux de chaleur $\boldsymbol{J}_Q$. Dans ce contexte, ces quantités doivent être obtenues à partir de la solution de l'équation de Boltzmann. Ces équations ne sont donc pas utilisables en pratique tant que la solution de l'équation de Boltzmann n'est pas connue. Lorsque ce sera effectivement le cas, il deviendra possible d'écrire des expressions pour $\underline{P}$ et $\boldsymbol{J}_Q$. Les équations de bilan locales deviendront alors les équations de l'hydrodynamique, qui, elles, possèdent un contenu physique.

3. Approximation d'ordre zéro

3.1. Fonction de distribution

Le gaz hors d'équilibre est supposé non loin d'un état d'équilibre local. Dans l'approximation d'ordre zéro, on assimile la distribution à une distribution de Maxwell-Boltzmann d'équilibre local, caractérisée par une densité locale $n(\boldsymbol{r},t)$, une vitesse moyenne locale $\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r},t)$ et une température locale $T(\boldsymbol{r},t)$ variant lentement dans l'espace et dans le temps :

$$f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},t) \sim f^{(0)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},t). \tag{3.1}$$

Rappelons ici l'expression de $f^{(0)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},t)$:

$$f^{(0)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},t) = n(\boldsymbol{r},t)\Big[\frac{1}{2\pi mkT(\boldsymbol{r},t)}\Big]^{3/2} \exp\Big[-\frac{(\boldsymbol{p}-m\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r},t))^2}{2mkT(\boldsymbol{r},t)}\Big]. \tag{3.2}$$

3.2. Tenseur des pressions et flux de chaleur

On peut calculer à cet ordre d'approximation le tenseur des pressions, $\underline{P}^{(0)}$, et le flux de chaleur, $\boldsymbol{J}_Q^{(0)}$. Posons, pour simplifier l'écriture,

$$C = n\Big(\frac{1}{2\pi mkT}\Big)^{3/2}, \qquad A = \frac{m}{2kT}. \tag{3.3}$$

Le tenseur des pressions, défini par la formule (2.16), s'écrit, lorsque la moyenne est calculée à l'aide de la fonction de distribution d'ordre zéro,

$$P_{ij}^{(0)} = \frac{\rho}{n}\,C\int (v_i-u_i)(v_j-u_j)\,e^{-A|\boldsymbol{v}-\boldsymbol{u}|^2}\,d\boldsymbol{p}, \tag{3.4}$$

soit, en introduisant la vitesse $\boldsymbol{U}=\boldsymbol{v}-\boldsymbol{u}$ dans un repère lié au fluide en mouvement,

$$P_{ij}^{(0)} = m^4 C\int U_iU_j\,e^{-AU^2}\,d\boldsymbol{U}. \tag{3.5}$$

Il apparaît ainsi que les éléments non diagonaux du tenseur des pressions sont nuls ; quant aux éléments diagonaux, ils sont tous égaux à la pression hydrostatique locale $P(\boldsymbol{r},t)=n(\boldsymbol{r},t)kT(\boldsymbol{r},t)$. On a :

$$P_{ij}^{(0)}(\boldsymbol{r},t) = \delta_{ij}P = n(\boldsymbol{r},t)kT(\boldsymbol{r},t)\,\delta_{ij}. \tag{3.6}$$

Le flux de chaleur, défini par l'équation (2.20), est donné, à l'ordre zéro, par

$$\boldsymbol{J}_Q^{(0)} = \frac{1}{2}m^4C\int \boldsymbol{U}\,U^2\,e^{-AU^2}\,d\boldsymbol{U} = 0. \tag{3.7}$$

Dans l'approximation d'ordre zéro, le tenseur des pressions se réduit au terme de pression hydrostatique : il n'y a pas de transfert de quantité de mouvement par viscosité. Le flux de chaleur, quant à lui, est nul. Autrement dit, les *phénomènes dissipatifs* ne sont pas pris en compte à cet ordre d'approximation. Le gaz considéré se comporte comme un fluide parfait.

3.3. Hydrodynamique du fluide parfait

Les équations de l'hydrodynamique d'un fluide parfait s'obtiennent en substituant les expressions (3.6) et (3.7) du tenseur des pressions $P_{ij}^{(0)}$ et du flux de chaleur $\boldsymbol{J}_Q^{(0)}$ dans les équations de bilan locales de la quantité de mouvement (équation (2.17)) et de l'énergie interne (équation (2.24)). On doit également tenir compte de l'équation d'état des gaz parfaits, qui, à cet ordre, est simplement

$$\frac{P}{\rho} = \frac{2}{3}\, e_{\text{int.}}. \tag{3.8}$$

L'équation de bilan locale de la quantité de mouvement prend dans ce cas le nom d'*équation d'Euler* et s'écrit sous la forme

$$\boxed{\Big(\frac{\partial}{\partial t} + \boldsymbol{u}.\boldsymbol{\nabla}\Big)\boldsymbol{u} = \frac{1}{m}\,\boldsymbol{F} - \frac{1}{\rho}\,\boldsymbol{\nabla}P.} \tag{3.9}$$

L'équation de bilan locale de l'énergie interne s'écrit sous la forme

$$\boxed{\Big(\frac{\partial}{\partial t} + \boldsymbol{u}.\boldsymbol{\nabla}\Big)e_{\text{int.}} + \frac{2}{3}\, e_{\text{int.}}\boldsymbol{\nabla}.\boldsymbol{u} = 0.} \tag{3.10}$$

On peut l'écrire également sous la forme d'une équation pour la température locale :

$$\boxed{\Big(\frac{\partial}{\partial t} + \boldsymbol{u}.\boldsymbol{\nabla}\Big)T + \frac{2}{3}T\,\boldsymbol{\nabla}.\boldsymbol{u} = 0.} \tag{3.11}$$

L'ensemble de l'équation de continuité (2.11) et des équations de bilan locales de la quantité de mouvement (équation (3.9) et de l'énergie interne (équation (3.10)) constitue les équations de l'hydrodynamique d'un gaz sans viscosité ni conductivité thermique (fluide parfait). Leurs solutions correspondent à des écoulements persistant indéfiniment, puisque les phénomènes dissipatifs ne sont pas pris en compte.

Bien que démontrées ici à partir de l'équation de Boltzmann – donc pour un gaz dilué – ces équations sont de validité plus générale. On peut aussi les établir à l'aide d'arguments heuristiques, également valables dans un gaz plus dense ou dans un liquide. On peut déduire de ces équations un certain nombre de propriétés des fluides (équation d'une transformation adiabatique, équation de propagation d'une onde sonore et calcul de la vitesse du son, équation de Bernoulli).

4. Approximation d'ordre un

4.1. Fonction de distribution

Pour trouver une approximation d'ordre un de la fonction de distribution – et obtenir ainsi des flux dissipatifs – le plus simple est d'écrire l'équation de Boltzmann dans l'approximation du temps de relaxation[3] :

$$\Big(\frac{\partial}{\partial t} + \boldsymbol{v}.\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}} + \boldsymbol{F}.\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{p}}\Big)(f^{(0)} + f^{(1)}) = -\frac{f^{(1)}}{\tau}. \tag{4.1}$$

Si l'on suppose $f^{(1)} \ll f^{(0)}$, on peut négliger $f^{(1)}$ dans le membre de gauche et écrire simplement

$$f^{(1)} \sim -\tau\Big(\frac{\partial}{\partial t} + \boldsymbol{v}.\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}} + \boldsymbol{F}.\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{p}}\Big)f^{(0)}. \tag{4.2}$$

L'expression de $f^{(1)}$ une fois obtenue, il est possible d'en déduire le tenseur des pressions et le flux de chaleur.

Nous présentons simplement ici une discussion qualitative de l'approximation d'ordre un, en supposant constant le temps de relaxation τ. Nous utilisons pour la distribution d'équilibre local $f^{(0)}$ les notations suivantes :

$$f^{(0)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},t) = \frac{\rho}{m}\Big(\frac{1}{2\pi m\theta}\Big)^{3/2} \exp\Big[-\frac{m}{2\theta}U^2\Big], \qquad \boldsymbol{U} = \boldsymbol{v} - \boldsymbol{u}, \qquad \theta = kT. \tag{4.3}$$

Comme $f^{(0)}$ ne dépend de $\boldsymbol{r}$ et de t que *via* les fonctions ρ, θ, et $\boldsymbol{U}$, il est nécessaire de calculer les dérivées partielles de $f^{(0)}$ par rapport à ces grandeurs. On a :

$$\begin{aligned}
\frac{\partial f^{(0)}}{\partial \rho} &= \frac{f^{(0)}}{\rho},\\
\frac{\partial f^{(0)}}{\partial \theta} &= \frac{1}{\theta}\Big(\frac{m}{2\theta}U^2 - \frac{3}{2}\Big)f^{(0)},\\
\frac{\partial f^{(0)}}{\partial u_i} &= \frac{m}{\theta}U_i f^{(0)}.
\end{aligned} \tag{4.4}$$

On a aussi :

$$\frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_i} = -\frac{m}{\theta}U_i f^{(0)}. \tag{4.5}$$

On en déduit après quelques calculs[4]

$$f^{(1)} = -\tau f^{(0)}\left[\frac{1}{\rho}D(\rho) + \frac{1}{\theta}\Big(\frac{m}{2\theta}U^2 - \frac{3}{2}\Big)D(\theta) + \frac{m}{\theta}U_j D(u_j) - \frac{1}{\theta}\boldsymbol{F}.\boldsymbol{U}\right], \tag{4.6}$$

[3] Une résolution par approximations successives de l'équation de Boltzmann a été proposée par S. Chapman et D. Enskog (1912–1917). Dans cette méthode, on ne fait pas l'approximation du temps de relaxation ; on construit au moyen d'un développement systématique les solutions normales de l'équation de Boltzmann, dans lesquelles la fonction de distribution ne dépend de la position et du temps que *via* la densité, la vitesse moyenne et la température locales. Le principe de la méthode est présenté succinctement dans l'Appendice 11.

[4] On utilise la convention usuelle de sommation sur les indices répétés.

où l'opérateur différentiel D est défini par

$$D(X) \equiv \big(\frac{\partial}{\partial t} + \boldsymbol{v}.\boldsymbol{\nabla}\big)X. \tag{4.7}$$

En utilisant les équations de l'hydrodynamique dans l'approximation d'ordre zéro, – c'est-à-dire l'équation (2.11) de bilan locale de la masse, l'équation d'Euler (3.8) et l'équation (3.10) pour la température locale –, on obtient

$$\begin{aligned} D(\rho) &= -\rho\, \boldsymbol{\nabla}.\boldsymbol{u} + \boldsymbol{U}.\boldsymbol{\nabla}\rho, \\ D(u_j) &= -\frac{1}{\rho}\,\frac{\partial P}{\partial x_j} + \frac{1}{m}\,F_j + \boldsymbol{U}.\boldsymbol{\nabla}u_j, \\ D(\theta) &= -\frac{2}{3}\theta\,\boldsymbol{\nabla}.\boldsymbol{u} + \boldsymbol{U}.\boldsymbol{\nabla}\theta. \end{aligned} \tag{4.8}$$

En reportant ces expressions dans la formule (4.6) pour $f^{(1)}$, il vient, après quelques calculs,

$$f^{(1)} = -\tau f^{(0)}\left[\frac{1}{\theta}(\boldsymbol{U}.\boldsymbol{\nabla}\theta)\big(\frac{m}{2\theta}\,U^2 - \frac{5}{2}\big) + \frac{m}{\theta}\,U_iU_j\frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \frac{1}{3}\,\frac{m}{\theta}\,U^2(\boldsymbol{\nabla}.\boldsymbol{u})\right], \tag{4.9}$$

soit encore, en introduisant le tenseur symétrique des contraintes $\underline{\Lambda}$, de composantes

$$\Lambda_{ij} = \frac{m}{2}\,\big(\frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j}\big), \tag{4.10}$$

$$f^{(1)} = -\tau f^{(0)}\left[\frac{1}{\theta}(\mathbf{U}.\boldsymbol{\nabla}\theta)\big(\frac{m}{2\theta}U^2 - \frac{5}{2}\big) + \frac{1}{\theta}\Lambda_{ij}(U_iU_j - \frac{1}{3}\delta_{ij}U^2)\right]. \tag{4.11}$$

La force appliquée a disparu du résultat.

4.2. Tenseur des pressions et flux de chaleur

On peut calculer à cet ordre d'approximation le tenseur des pressions, $\underline{P}$, et le flux de chaleur, $\boldsymbol{J}_Q$. Le tenseur des pressions a pour composantes

$$P_{ij} = m\int(v_i - u_i)(v_j - u_j)(f^{(0)} + f^{(1)})\,d\boldsymbol{p} = nkT\delta_{ij} + P^{(1)}_{ij}. \tag{4.12}$$

Seul le second terme de l'expression (4.11) de $f^{(1)}$ contribue à $P^{(1)}_{ij}$. On a :

$$P^{(1)}_{ij} = -\frac{\tau m^4}{\theta}\Lambda_{kl}\int U_iU_j(U_kU_l - \frac{1}{3}\delta_{kl}U^2)f^{(0)}\,d\boldsymbol{U}. \tag{4.13}$$

Le tenseur de composantes $P^{(1)}_{ij}$ est un tenseur symétrique de trace nulle $(\sum_{i=1}^3 P^{(1)}_{ii} = 0)$, qui dépend linéairement du tenseur symétrique $\underline{\Lambda}$. Il doit donc être de la forme

$$P^{(1)}_{ij} = -\frac{2\eta}{m}\big(\Lambda_{ij} - \frac{m}{3}\delta_{ij}\boldsymbol{\nabla}.\boldsymbol{u}\big), \tag{4.14}$$

où $m\,\boldsymbol{\nabla}.\boldsymbol{u}$ est la trace du tenseur $\underline{\Lambda}$, et η une constante qu'on peut identifier avec le coefficient de viscosité. Le calcul de η a été effectué sous les mêmes hypothèses au chapitre 10 :

$$\boxed{\eta = nkT\tau.} \tag{4.15}$$

On en déduit

$$P_{ij} = \delta_{ij}P - \frac{2\eta}{m}\big(\Lambda_{ij} - \frac{m}{3}\delta_{ij}\boldsymbol{\nabla}.\boldsymbol{u}\big), \tag{4.16}$$

soit

$$P_{ij} = \delta_{ij}P - \eta\big(\frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{2}{3}\delta_{ij}\frac{\partial u_l}{\partial x_l}\big). \tag{4.17}$$

Le flux de chaleur $\boldsymbol{J}_Q$, quant à lui, ne fait intervenir que le premier terme de l'expression (4.6) de $f^{(1)}$. On a :

$$\boldsymbol{J}_Q = -\frac{\tau m^4}{2}\int \boldsymbol{U}\,U^2\big(\frac{m}{2\theta}\,U^2 - \frac{5}{2}\big)\frac{1}{\theta}\,U_i\,\frac{\partial\theta}{\partial x_i}f^{(0)}\,d\boldsymbol{U}. \tag{4.18}$$

$\boldsymbol{J}_Q$ est proportionnel au gradient thermique : c'est la loi de Fourier de la conduction de la chaleur. Définissant la *conductivité thermique* κ par

$$\boldsymbol{J}_Q = -\kappa\,\boldsymbol{\nabla}T, \tag{4.19}$$

on la calcule facilement à partir de l'expression (4.18) de $\boldsymbol{J}_Q$. Il vient :

$$\boxed{\kappa = \frac{5}{2}\frac{nk^2T\tau}{m}.} \tag{4.20}$$

4.3. Équations de l'hydrodynamique au premier ordre

Pour obtenir les équations de l'hydrodynamique à l'approximation du premier ordre il faut maintenant substituer les expressions (4.17) et (4.19) du tenseur des pressions et du flux de chaleur dans les équations de bilan locales de la quantité de mouvement (équation (2.17)) et de l'énergie interne (équation (2.24)).

L'équation de bilan locale de la quantité de mouvement au premier ordre prend le nom d'*équation de Navier-Stokes* et s'écrit

$$\boxed{\big(\frac{\partial}{\partial t} + \boldsymbol{u}.\boldsymbol{\nabla}\big)\boldsymbol{u} = \frac{1}{m}\boldsymbol{F} - \frac{1}{\rho}\boldsymbol{\nabla}P + \frac{\eta}{\rho}\boldsymbol{\nabla}^2\boldsymbol{u} + \frac{\eta}{3\rho}\boldsymbol{\nabla}(\boldsymbol{\nabla}.\boldsymbol{u}).} \tag{4.21}$$

L'équation de bilan locale de l'énergie interne s'écrit :

$$\boxed{(\frac{\partial}{\partial t}+\boldsymbol{u}.\boldsymbol{\nabla})T+\frac{2}{3}T(\boldsymbol{\nabla}.\boldsymbol{u})=\frac{1}{\rho c_v}\boldsymbol{\nabla}.(\kappa\boldsymbol{\nabla}T)+\frac{1}{2}\frac{\eta}{\rho c_v}(\frac{\partial u_j}{\partial x_i}+\frac{\partial u_i}{\partial x_j}-\frac{2}{3}\delta_{ij}\frac{\partial u_l}{\partial x_l})^2} \tag{4.22}$$

C'est l'*équation de la chaleur*, dans laquelle $c_v = 3k/2m$ désigne la chaleur spécifique par unité de masse du fluide. Si $\boldsymbol{u} = 0$, l'équation de la chaleur (4.22) se réduit à l'*équation de diffusion* thermique usuelle :

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} - \boldsymbol{\nabla}.(\kappa\boldsymbol{\nabla}T) = 0. \tag{4.23}$$

Bien que démontrée ici seulement pour un gaz dilué, l'équation de diffusion thermique est aussi vérifiée expérimentalement dans les liquides (lorsque $\boldsymbol{u} = 0$) et dans les solides. L'équation de Navier-Stokes elle-même peut aussi être établie de manière phénoménologique dans les gaz et dans les liquides, en utilisant la définition expérimentale de la viscosité.

On a donc ainsi tenu compte, dans l'approximation du premier ordre, des phénomènes dissipatifs présents dans le fluide, et calculé les coefficients de transport correspondants, viscosité et conductivité thermique. Nous reviendrons sur les équations de l'hydrodynamique lors de l'étude de la diffusion de la lumière par un liquide.

Appendice 11
Principe du développement de Chapman-Enskog

Le but de la méthode proposée par S. Chapman et D. Enskog (1912–1917) est de résoudre l'équation de Boltzmann par approximations successives. Dans cette méthode, on ne fait pas l'approximation du temps de relaxation ; on construit au moyen d'un développement systématique les solutions de l'équation de Boltzmann dans lesquelles la fonction de distribution $f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},t)$ ne dépend de $\boldsymbol{r}$ et de t que *via* la densité, la vitesse moyenne et la température locales.

L'approximation d'ordre le plus bas de la fonction de distribution est une distribution d'équilibre local $f^{(0)}$. À l'ordre suivant, on cherche la solution de l'équation de Boltzmann sous la forme

$$f = f^{(0)} + f^{(1)}, \qquad f^{(1)} \ll f^{(0)}. \tag{A.11.1}$$

On impose à $f^{(1)}$ les contraintes

$$\int f^{(1)}\,d\boldsymbol{p} = 0, \int f^{(1)}\,\boldsymbol{p}\,d\boldsymbol{p} = 0, \int f^{(1)}\epsilon\,d\boldsymbol{p} = 0 \tag{A.11.2}$$

(ϵ est l'énergie cinétique dans le repère lié au fluide). Ces contraintes signifient que f et $f^{(0)}$ sont équivalentes en ce qui concerne le calcul de la densité, de la vitesse moyenne et de la température locales. Elles permettent de définir sans ambiguïté la distribution d'équilibre local $f^{(0)}$ associée à f.

L'équation de Boltzmann est de la forme

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \boldsymbol{v}.\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}} f + \boldsymbol{F}.\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{p}} f = J(f|f), \tag{A.11.3}$$

où, pour toutes fonctions $f(\boldsymbol{p})$ et $g(\boldsymbol{p})$,

$$J(f|g) \equiv \int d\boldsymbol{p}_1 \int d\Omega\,\sigma(\Omega)\,|\boldsymbol{v}-\boldsymbol{v}_1|\,[f(\boldsymbol{p}')g(\boldsymbol{p}_1') - f(\boldsymbol{p})g(\boldsymbol{p}_1)]. \tag{A.11.4}$$

L'approximation d'ordre zéro est une distribution d'équilibre local. Les flux dissipatifs sont nuls à cet ordre. L'hydrodynamique est celle d'un fluide parfait.

L'approximation d'ordre un s'obtient en écrivant le premier membre de l'équation de Boltzmann à l'ordre $f^{(0)}$, et en développant le second membre au premier ordre en $f^{(1)}$. Une fois résolue l'équation obtenue, on dispose d'une expression de $f^{(1)}$ en fonction de $f^{(0)}$ et des affinités. Les contraintes (A.11.2) doivent être prises en compte à chaque instant. On en déduit les flux dissipatifs et les équations de l'hydrodynamique.

Les solutions obtenues par la méthode de Chapman et Enskog forment une classe très spéciale de solutions de l'équation de Boltzmann, appelées solutions normales. L'importance de ces solutions réside dans le fait, que, si une solution de l'équation de Boltzmann n'est pas de ce type, elle le devient après un temps très court de l'ordre du temps de collision (de l'ordre de 10^{-10} s dans un gaz dans les conditions normales). Les solutions normales sont donc les solutions pertinentes dans la plupart des applications physiques. L'approximation la plus utile en pratique est l'approximation d'ordre un, qui permet de justifier – et d'améliorer – les calculs effectués précédemment dans l'approximation plus "rustique" du temps de relaxation.

Bibliographie

R. Balian, *From microphysics to macrophysics*, Tome 2, Springer-Verlag, Berlin, 1992.

K. Huang, *Statistical mechanics*, Seconde édition, Wiley, New York, 1987.

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

L. Landau et E. Lifchitz, *Mécanique des fluides*, Seconde édition, Éditions Mir, Moscou, 1989.

J.A. McLennan, *Introduction to nonequilibrium statistical mechanics*, Prentice Hall, Englewoods Cliffs, 1989.

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

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

C. Vidal, G. Dewel et P. Borckmans, *Au-delà de l'équilibre*, Hermann, Paris, 1994.

12. Phénomènes de transport dans les solides (1)

1. Le gaz d'électrons

Le gaz d'électrons dans les solides est un gaz quantique. Les états électroniques sont repérés par un indice de bande n et par un vecteur d'onde $\boldsymbol{k}$. Le gaz d'électrons est décrit ici dans une *approximation semi-classique*, dans laquelle on s'intéresse à la fonction de distribution $f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k},t)$ des électrons dans une bande donnée. Outre la position $\boldsymbol{r}$ et le temps t, on choisit comme argument de la fonction de distribution le vecteur d'onde $\boldsymbol{k}$. L'indice de bande est omis : les transitions interbandes sont donc négligées. Ceci suppose que les champs extérieurs ne sont pas trop intenses et varient suffisamment lentement dans l'espace et dans le temps.

Dans l'approximation semi-classique, le mouvement entre deux collisions d'un électron de charge $q=e$ est régi par les équations

$$\begin{cases} \dot{\boldsymbol{r}} = \boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}} = \dfrac{1}{\hbar}\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{k}}\epsilon_{\boldsymbol{k}}, \\ \hbar\dot{\boldsymbol{k}} = e(\boldsymbol{E}+\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}}\times\boldsymbol{B}), \end{cases} \tag{1.1}$$

où $\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}}$ et $\epsilon_{\boldsymbol{k}}$ sont respectivement la vitesse et l'énergie de l'électron dans l'état $|\boldsymbol{k}\rangle$, et $\boldsymbol{E}$ et $\boldsymbol{B}$ les champs électrique et magnétique appliqués.

Désignons par $f(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r},t)$ ($=f_{\boldsymbol{k}}$ en abrégé) la probabilité de trouver un électron dans l'état $|\boldsymbol{k}\rangle$. La quantité $\frac{2}{(2\pi)^3}f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k},t)\,d\boldsymbol{r}\,d\boldsymbol{k}$ représente le nombre moyen d'électrons qui, à l'instant t, ont une position dans un élément de volume $d\boldsymbol{r}$ centré en $\boldsymbol{r}$ et un vecteur d'onde dans un élément de volume $d\boldsymbol{k}$ centré en $\boldsymbol{k}$, le facteur 2 prenant en compte les deux orientations de spin. La densité locale des électrons de la bande considérée est donnée par

$$n(\boldsymbol{r},t) = \frac{2}{(2\pi)^3}\int f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k},t)\,d\boldsymbol{k}. \tag{1.2}$$

L'équation de Boltzmann pour la fonction de distribution $f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k},t)$ s'écrit :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}}.\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}}f + \frac{\boldsymbol{F}}{\hbar}.\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{k}}f = \Big(\frac{\partial f}{\partial t}\Big)_{\text{coll.}}, \tag{1.3}$$

où $\boldsymbol{F} = e(\boldsymbol{E} + \boldsymbol{v_k} \times \boldsymbol{B})$ est la force de Lorentz.

Comme les électrons sont des fermions, la fonction de distribution d'équilibre global est la fonction de Fermi-Dirac,

$$f_0(\epsilon_{\boldsymbol{k}}) = \frac{1}{1 + \exp \dfrac{\epsilon_{\boldsymbol{k}} - \mu}{kT}}, \tag{1.4}$$

où μ est le potentiel chimique (ou niveau de Fermi). Pour préciser l'équation de Boltzmann (1.3), il est nécessaire d'écrire l'expression de l'intégrale de collision appropriée aux différents types de collisions que peuvent effectuer les électrons – en tenant compte du fait que ceux-ci sont des fermions.

2. L'intégrale de collision

L'intégrale de collision fait intervenir la probabilité par unité de temps pour qu'un électron, initialement dans un état de vecteur d'onde $\boldsymbol{k}$, soit diffusé dans un état de vecteur d'onde $\boldsymbol{k}'$. Selon la théorie de Bloch, un électron évoluant dans un arrangement parfaitement périodique d'ions ne subit aucune collision. Dans l'approximation des électrons indépendants, les collisions, qui produisent les transitions d'un état de Bloch à un autre, sont nécessairement induites par des irrégularités dans le réseau cristallin : la description de ces irrégularités conduit en effet à écrire un nouveau terme de potentiel, non périodique, dans le hamiltonien à un électron. Dans l'approximation de Born, la probabilité de transition est proportionnelle au carré de l'élément de matrice du potentiel perturbateur entre les états $|\boldsymbol{k}\rangle$ et $|\boldsymbol{k}'\rangle$.

2.1. Les différents mécanismes de collision

Il existe plusieurs mécanismes de collision, qui modifient le vecteur d'onde de l'électron – et dans certains cas aussi son énergie –, autrement dit qui donnent lieu à diffusion[1] de l'électron. Les mécanismes de collision les plus importants sont :

• la diffusion par les impuretés et par les défauts cristallins : un atome d'impureté représente une irrégularité fixe dans le cristal, qui agit sur les électrons comme un centre diffuseur localisé. Les donneurs et les accepteurs dans les semiconducteurs, étant des impuretés chargées, agissent aussi comme centres diffuseurs. Se rattache à cette catégorie la diffusion par des défauts plus étendus, à cause desquels la périodicité du réseau est violée le long d'une ligne ou le long d'un plan entier (diffusion par les dislocations ou les joints de grain) ;

• la diffusion par les vibrations de réseau : les ions du cristal ne sont pas rigoureusement fixés en un arrangement périodique, mais subissent par rapport à leurs positions d'équilibre des oscillations dont l'amplitude croît avec la température. Ces déviations donnent lieu à une diffusion des électrons qui dépend de

[1] Le mot français *diffusion* est employé ici avec le sens du mot anglais *scattering*.

la température. C'est la raison principale pour laquelle la résistivité en courant continu dépend de la température. Lorsque la température diminue, l'amplitude des vibrations ioniques décroît, et la diffusion sur les impuretés et les défauts de réseau devient le mécanisme de collision dominant

• la diffusion électron-électron : lorsqu'on écrit le hamiltonien à un électron, l'interaction de Coulomb entre électrons n'est prise en compte que de façon moyenne. Les écarts par rapport à cette moyenne correspondent à des collisions entre électrons. Celles-ci jouent cependant un rôle mineur dans la théorie de la conduction dans les solides[2]. Aux hautes températures, les collisions électron-électron sont beaucoup moins importantes que la diffusion par les vibrations thermiques des ions, et, aux basses températures, sauf dans des cristaux exceptionnellement purs, le mécanisme dominant est celui des collisions sur les impuretés et sur les défauts de réseau.

Dans toutes ces interactions, la quantité de mouvement et l'énergie sont globalement conservées. Par exemple, au cours d'une collision électron-phonon, la quantité de mouvement et l'énergie perdues par l'électron sont gagnées par le phonon, ou inversement. Dans un champ électrique extérieur, on atteint un état stationnaire lorsque la quantité de mouvement et l'énergie fournies aux électrons par le champ sont cédées au réseau *via* les processus de collision.

2.2. Intégrale de collision pour la diffusion par les impuretés

L'exemple le plus simple de processus de collision est la collision d'un électron avec un centre diffuseur fixe, comme par exemple une impureté. Dans une telle collision, l'électron passe d'un état $|\boldsymbol{k}\rangle$ à un état $|\boldsymbol{k}'\rangle$, la différence de quantité de mouvement correspondante $\Delta\boldsymbol{p}$ étant absorbée par l'impureté. Celle-ci voit donc son énergie changer de $(\Delta\boldsymbol{p})^2/2M$, si M est sa masse. Comme la masse de l'impureté est beaucoup plus grande que celle de l'électron, ce changement d'énergie est très petit par rapport à l'énergie initiale de l'électron. L'énergie de l'électron n'est donc pratiquement pas modifiée par ce type de diffusion, qui est dite *élastique*. Le seul paramètre nécessaire à la description de la collision est le vecteur d'onde $\boldsymbol{k}$ de l'électron.

La probabilité conditionnelle $W_{\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}}\,dt$ pour qu'une transition de l'état $|\boldsymbol{k}\rangle$ à l'état $|\boldsymbol{k}'\rangle$ se produise dans l'intervalle de temps dt s'obtient (à l'approximation de Born) par la *règle d'or de Fermi*. Cette probabilité est proportionnelle au carré de l'élément de matrice du potentiel perturbateur d'un centre diffuseur (potentiel désigné par V_i) entre les états $|\boldsymbol{k}\rangle$ et $|\boldsymbol{k}'\rangle$, et, comme l'énergie de l'électron n'est pas modifiée par la collision, elle est également proportionnelle à $\delta(\epsilon_{\boldsymbol{k}} - \epsilon_{\boldsymbol{k}'})$:

$$W_{\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}} = \frac{2\pi}{\hbar}\,|\langle\boldsymbol{k}'|V_i|\boldsymbol{k}\rangle|^2\,\delta(\epsilon_{\boldsymbol{k}} - \epsilon_{\boldsymbol{k}'}). \tag{2.1}$$

[2] Ceci différencie le gaz d'électrons dans un solide d'un gaz ordinaire, où les collisions entre particules sont les seuls mécanismes de diffusion à prendre en compte (à part les collisions sur les parois).

Pour obtenir la probabilité d'une transition entre les états $|\boldsymbol{k}\rangle$ et $|\boldsymbol{k}'\rangle$ dans l'intervalle de temps dt, étant donné qu'initialement l'électron est dans l'état $|\boldsymbol{k}\rangle$ et que l'état $|\boldsymbol{k}'\rangle$ est vide, il faut multiplier $W_{\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}}$ par la probabilité $f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k},t)$ pour que l'état $|\boldsymbol{k}\rangle$ contienne un électron et par la probabilité $1-f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k}',t)$ pour que l'état $|\boldsymbol{k}'\rangle$ soit vide.

L'intégrale de collision pour des collisions sur des impuretés s'écrit donc

$$\Big(\frac{\partial f}{\partial t}\Big)_{\text{coll.}} = \sum_{\boldsymbol{k}'} \big[W_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'} f_{\boldsymbol{k}'}(1-f_{\boldsymbol{k}}) - W_{\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}} f_{\boldsymbol{k}}(1-f_{\boldsymbol{k}'})\big], \tag{2.2}$$

soit encore

$$\boxed{\Big(\frac{\partial f}{\partial t}\Big)_{\text{coll.}} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int \big[W_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'} f_{\boldsymbol{k}'}(1-f_{\boldsymbol{k}}) - W_{\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}} f_{\boldsymbol{k}}(1-f_{\boldsymbol{k}'})\big]\, d\boldsymbol{k}',} \tag{2.3}$$

où V est le volume de l'échantillon considéré.

2.3. Intégrale de collision pour la diffusion par les phonons

Comme autre exemple, considérons la collision d'un électron avec un phonon. Il s'agit d'une collision *inélastique* dans laquelle l'énergie de l'électron est modifiée. Nous ne donnerons pas ici de traitement détaillé de l'interaction électron-phonon, mais nous considérerons un modèle schématique permettant de se faire une idée de la forme de l'intégrale de collision. Il s'agit du *modèle d'Einstein*, dans lequel chaque atome est supposé vibrer comme un oscillateur harmonique, indépendamment des autres atomes. Les états de l'oscillateur ont des énergies E_ν ; à chacun d'eux est associée la probabilité d'occupation p_ν. La probabilité de transition correspondant à une diffusion est de la forme $W_{\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k};\nu',\nu}$, avec $\nu' = \nu \pm 1$. Elle est proportionnelle à $\delta(\epsilon_{\boldsymbol{k}'} - \epsilon_{\boldsymbol{k}} + E_{\nu'} - E_\nu)$, puisque l'énergie totale est conservée. L'intégrale de collision s'écrit

$$\Big(\frac{\partial f}{\partial t}\Big)_{\text{coll.}} = \sum_{\boldsymbol{k}',\nu,\nu'} \big[W_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}';\nu,\nu'} p_{\nu'} f_{\boldsymbol{k}'}(1-f_{\boldsymbol{k}}) - W_{\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k};\nu',\nu} p_\nu f_{\boldsymbol{k}}(1-f_{\boldsymbol{k}'})\big], \tag{2.4}$$

soit, comme $\nu' = \nu \pm 1$,

$$\Big(\frac{\partial f}{\partial t}\Big)_{\text{coll.}} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int \big[\Lambda_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'} f_{\boldsymbol{k}'}(1-f_{\boldsymbol{k}}) - \Lambda_{\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}} f_{\boldsymbol{k}}(1-f_{\boldsymbol{k}'})\big]\, d\boldsymbol{k}', \tag{2.5}$$

avec

$$\Lambda_{\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}} = \sum_\nu \big[W_{\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k};\nu+1,\nu}\, p_\nu + W_{\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k};\nu,\nu+1}\, p_{\nu+1}\big]. \tag{2.6}$$

L'intégrale de collision (2.5) correspondant aux processus de collision électron-phonon est formellement analogue à l'intégrale de collision (2.3) décrivant les collisions électron-impureté. Il faut cependant noter que, tandis que dans l'équation

(2.3), $W_{\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}}$ est proportionnel à $\delta(\epsilon_{\boldsymbol{k}}-\epsilon_{\boldsymbol{k}'})$, dans l'équation (2.5), $\Lambda_{\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}}$ ne l'est pas, puisque cette dernière quantité décrit des processus au cours desquels l'énergie de l'électron est modifiée.

Si deux (ou plusieurs) processus de diffusion indépendants sont à prendre en compte, alors l'intégrale de collision est la *somme* des intégrales de collision correspondant à chaque processus.

3. Principe du bilan détaillé

La distribution d'équilibre global est la solution indépendante du temps de l'équation de Boltzmann. S'il n'y a pas de force extérieure, la fonction de distribution ne dépend pas de $\boldsymbol{r}$. La distribution d'équilibre global $f_0(\epsilon_{\boldsymbol{k}})$ est solution de l'équation $(\partial f/\partial t)_{\text{coll.}} = 0$. Cette condition doit être satisfaite quelle que soit la forme de $W_{\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}}$. L'intégrand de l'intégrale de collision doit donc être nul à l'équilibre. Autrement dit, à l'équilibre, chaque processus de diffusion et son inverse doivent se produire avec des probabilités égales. C'est le *principe du bilan détaillé*.

3.1. Diffusion par les impuretés

Les collisions électron-impureté sont décrites par l'intégrale de collision (2.3). Le principe du bilan détaillé s'écrit donc, dans ce cas :

$$W_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'} f_0(\epsilon_{\boldsymbol{k}'})[1-f_0(\epsilon_{\boldsymbol{k}})] = W_{\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}} f_0(\epsilon_{\boldsymbol{k}})[1-f_0(\epsilon_{\boldsymbol{k}'})]. \tag{3.1}$$

Pour ces collisions, $W_{\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}}$ est nul sauf si $\epsilon_{\boldsymbol{k}} = \epsilon_{\boldsymbol{k}'}$. Les fonctions de Fermi dans l'équation (3.1) disparaissent donc et il vient

$$W_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'} = W_{\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}}. \tag{3.2}$$

On retrouve ainsi la propriété de microréversibilité. Elle se vérifie d'ailleurs directement sur la formule (2.1) pour $W_{\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}}$, puisque le potentiel perturbateur V_i est hermitique[3]. Le principe du bilan détaillé implique donc que, pour les processus de diffusion qui conservent l'énergie, les probabilités de transition sont symétriques. Ceci conduit à une simplification de l'intégrale de collision (2.3), qui devient :

$$\boxed{\Big(\frac{\partial f}{\partial t}\Big)_{\text{coll.}} = \frac{V}{(2\pi)^3}\int W_{\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}}\,(f_{\boldsymbol{k}'}-f_{\boldsymbol{k}})\,d\boldsymbol{k}'.} \tag{3.3}$$

Le principe d'exclusion n'a pas d'effet sur les processus de diffusion de ce type : l'expression (3.3) aurait été la même en l'absence de restrictions sur l'occupation de l'état final.

[3] Toutefois, la formule (2.1) est l'expression des probabilités de transition par unité de temps dans l'approximation de Born, tandis que la propriété de symétrie (3.2) est valable généralement (quel que soit le mode de calcul employé pour les probabilités de transition par unité de temps).

3.2. Diffusion par les phonons

Dans le cas de processus qui ne conservent pas l'énergie électronique, comme par exemple les collisions électron-phonon décrites par l'intégrale de collision (2.5), le principe du bilan détaillé s'écrit :

$$\Lambda_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'} f_0(\epsilon_{\boldsymbol{k}'})[1 - f_0(\epsilon_{\boldsymbol{k}})] = \Lambda_{\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}} f_0(\epsilon_{\boldsymbol{k}})[1 - f_0(\epsilon_{\boldsymbol{k}'})]. \tag{3.4}$$

En utilisant le fait qu'à l'équilibre

$$\frac{p_{\nu'}}{p_\nu} = \exp \frac{E_\nu - E_{\nu'}}{kT}, \qquad \frac{1 - f_0}{f_0} = \exp \frac{\epsilon - \mu}{kT}, \tag{3.5}$$

ainsi que la conservation de l'énergie totale, on arrive encore à la conclusion :

$$W_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}';\nu,\nu'} = W_{\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k};\nu',\nu}. \tag{3.6}$$

Les probabilités de transition par unité de temps sont donc encore symétriques. Cependant, les quantités $\Lambda_{\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}}$ définie par la formule (2.6) ne le sont pas et vérifient l'égalité

$$\Lambda_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'} = \Lambda_{\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}} \exp \frac{\epsilon_{\boldsymbol{k}'} - \epsilon_{\boldsymbol{k}}}{kT}, \tag{3.7}$$

de sorte que l'intégrale de collision (2.5) ne peut être simplifiée davantage. Dans ce cas, le principe du bilan détaillé ne permet pas de s'affranchir des restrictions liées au principe d'exclusion.

4. Solution approchée de l'équation de Boltzmann

On utilise chaque fois que possible la méthode de résolution approchée analogue à celle exposée précédemment dans le cas des gaz classiques dilués avec des molécules effectuant des collisions binaires. L'effet principal du terme $(\partial f/\partial t)_{\text{coll.}}$ est de faire relaxer la fonction de distribution vers une fonction de distribution d'équilibre local, qui est ici, non pas une maxwellienne, mais une distribution de Fermi-Dirac, que l'on écrit

$$f^{(0)}(\boldsymbol{r}, \epsilon_{\boldsymbol{k}}, t) = \left[1 + \exp \frac{\epsilon_{\boldsymbol{k}} - \mu(\boldsymbol{r}, t)}{kT(\boldsymbol{r}, t)}\right]^{-1}. \tag{4.1}$$

Dans l'expression (4.1), $T(\boldsymbol{r}, t)$ et $\mu(\boldsymbol{r}, t)$ sont les valeurs d'équilibre local de la température et du potentiel chimique.

L'intégrale de collision est exprimée, lorsque c'est possible, dans l'approximation du temps de relaxation :

$$\Big(\frac{\partial f}{\partial t}\Big)_{\text{coll.}} \approx -\frac{f - f^{(0)}}{\tau}. \tag{4.2}$$

Le temps de relaxation τ dépend en général du vecteur d'onde $\boldsymbol{k}$ (ou de l'énergie $\epsilon_{\boldsymbol{k}}$ dans un système isotrope). La dépendance de τ par rapport à $\boldsymbol{k}$ ou à $\epsilon_{\boldsymbol{k}}$ dépend du détail des mécanismes de collision. Le calcul des temps de relaxation correspondant à la diffusion des électrons par les impuretés neutres ou ionisées ou par les phonons (acoustiques) fera l'objet d'un chapitre ultérieur.

En ce qui concerne le premier membre de l'équation de Boltzmann (1.3), il convient de remarquer que le champ électrique et le champ magnétique agissent sur les porteurs de charge de manière très différente. Le champ électrique leur cède en effet de l'énergie, mais pas le champ magnétique. Si les écarts à l'équilibre local restent petits, on cherche la solution de l'équation de Boltzmann sous la forme $f = f^{(0)}(\epsilon_{\boldsymbol{k}}) + f^{(1)}$, où $f^{(1)} \ll f^{(0)}$ est du premier ordre par rapport au champ électrique, au gradient de potentiel chimique et au gradient de température, mais contient en revanche des termes de tous les ordres en champ magnétique. Dans le terme en champ magnétique, la fonction de distribution $f^{(0)}$ ne joue aucun rôle : en effet, $f^{(0)}$ dépendant de $\boldsymbol{k}$ *via* l'énergie $\epsilon_{\boldsymbol{k}}$, on a

$$\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{k}} f^{(0)} = \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \epsilon_{\boldsymbol{k}}} \boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{k}} \epsilon_{\boldsymbol{k}} = \hbar \boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}} \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \epsilon_{\boldsymbol{k}}}. \tag{4.3}$$

Le terme en produit mixte $(\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}} \times \boldsymbol{B}).\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{k}} f^{(0)}$ est donc nul. On obtient ainsi pour un état stationnaire l'équation pour $f^{(1)}$:

$$\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}}.\big[\frac{\epsilon_{\boldsymbol{k}} - \mu}{T} \boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}} T + \boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}} \mu - e\boldsymbol{E}\big]\big(-\frac{\partial f^{(0)}}{\partial \epsilon_{\boldsymbol{k}}}\big) + \frac{e}{\hbar}(\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}} \times \boldsymbol{B}).\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{k}} f^{(1)} = \big(\frac{\partial f}{\partial t}\big)_{\text{coll.}}. \tag{4.4}$$

L'équation de transport (4.4), avec la forme (4.2) de l'intégrale de collision, permet d'analyser divers phénomènes de transport, tels que la conductivité électrique et la conductivité thermique, ainsi que les effets croisés associés (effet Seebeck, effet Peltier). On peut aussi, en présence d'un gradient de concentration, calculer le courant de particules et le coefficient de diffusion correspondant. Enfin, il est possible d'analyser les divers phénomènes de transport en présence de champ magnétique (effet Hall, magnétorésistance longitudinale ou transverse).

5. Limites de validité de l'équation de Boltzmann

5.1. Séparation des échelles de temps

Pour que l'équation de Boltzmann soit valable, il est nécessaire de pouvoir considérer les collisions comme ponctuelles et instantanées. En particulier, la durée d'une collision τ_0 doit être négligeable par rapport au temps de collision τ. En effet, si ces deux temps étaient du même ordre, l'électron pourrait se trouver en même temps sous l'influence de deux centres diffuseurs différents. En pratique τ_0 ne devient comparable à τ que dans des métaux très sales ou dans des liquides, où la théorie du transport devient plus difficile. On a donc la condition de validité :

$$\tau_0 \ll \tau. \tag{5.1}$$

Autrement dit, *deux échelles de temps bien séparées* doivent exister : l'une est la durée d'une collision, l'autre est l'intervalle de temps typique séparant deux collisions.

5.2. Limitations quantiques

Il faut également tenir compte des limitations quantiques. Elles sont de deux ordres. Tout d'abord, la diffusion par chaque centre est décrite par la mécanique quantique. La probabilité de diffusion de l'électron d'un état $|\boldsymbol{k}\rangle$ vers un état $|\boldsymbol{k}'\rangle$ se calcule par la *règle d'or de Fermi*. Ceci suppose, afin de pouvoir considérer une collision unique, que l'intervalle de temps Δt sur lequel on étudie l'évolution de la fonction de distribution soit plus petit que le temps de collision τ, autrement dit que $\hbar/\tau$ soit une quantité petite devant une énergie électronique typique. Dans les semiconducteurs, la condition de validité à écrire sera donc :

$$\frac{\hbar}{\tau} \ll kT. \tag{5.2}$$

Dans les métaux, l'inégalité ci-dessus est fréquemment violée. Cependant, au lieu de kT, c'est l'autre énergie caractéristique du problème, c'est-à-dire l'énergie de Fermi, qui doit alors être prise en considération. La condition de validité prend donc la forme beaucoup moins restrictive :

$$\frac{\hbar}{\tau} \ll \epsilon_F. \tag{5.3}$$

D'autre part, le traitement que nous avons présenté ici est un traitement semi-classique. La théorie quantique du transport, développée en particulier par Kubo, et sur laquelle nous reviendrons par la suite, fait intervenir la *matrice densité des électrons*, dont il faut étudier l'évolution temporelle en présence des champs extérieurs et des diverses interactions auxquelles sont soumis les électrons. Cette matrice densité possède des éléments diagonaux, qui s'interprètent en termes de probabilités d'occupation des états, ainsi que des éléments non diagonaux. L'équation de Boltzmann, quant à elle, est une équation semi-classique pour la fonction de distribution des électrons, qui est l'analogue semi-classique des éléments diagonaux de la matrice densité. Un des problèmes qui se posent pour discuter la validité de cette équation est celui de la justification du fait que les éléments non diagonaux de la matrice densité ne sont pas pris en compte.

5.3. L'équation maîtresse de Pauli

La première déduction de l'équation de Boltzmann à partir de la mécanique quantique a été proposée par W. Pauli en 1928. Pauli a fait l'hypothèse que les phases contenues dans les amplitudes quantiques sont distribuées au hasard à chaque instant. Cette hypothèse est l'analogue quantique de l'hypothèse du chaos moléculaire en théorie cinétique classique. Il a ainsi obtenu pour les éléments diagonaux de la matrice densité une équation d'évolution, appelée *équation maîtresse de*

Pauli, dont l'analogue semi-classique est l'équation de Boltzmann pour la fonction de distribution.

La validité de l'approche de Pauli a été étudiée en particulier par L. van Hove en 1956 et par I. Prigogine en 1962. Van Hove considère l'opérateur d'évolution $\exp(-iHt/\hbar)$, où H contient le hamiltonien des particules indépendantes H_0 ainsi qu'un Hamiltonien V_i pouvant décrire diverses interactions, mais pas celle avec le champ extérieur. Il pose

$$H = H_0 + \lambda V_i, \tag{5.4}$$

où λ est un paramètre mesurant la force des interactions. Un développement en perturbations est un développement en puissances de λ. Un développement tronqué après quelques ordres en λ n'est valable qu'aux temps très courts. Pour étudier l'approche de l'équilibre, il faut pouvoir étudier au moins des temps de l'ordre du temps de collision, qui est proportionnel à λ^{-2} (si les interactions individuelles sont décrites dans l'approximation de Born, ce que nous supposons). Ceci suggère que λ soit considéré comme petit, et t comme grand, le produit $\lambda^2 t$ restant fini. On garde donc les termes en puissances de $\lambda^2 t$ et on néglige ceux du type $\lambda^m t^n$ avec $m \neq 2n$. En utilisant ces concepts, van Hove a pu montrer que la somme des termes pertinents dans l'opérateur d'évolution conduit à une quantité dont la dépendance temporelle est donnée par l'équation de Boltzmann.

Plus précisément, on peut démontrer que, pour des électrons en interaction avec des impuretés faiblement diffusantes, l'équation de Boltzmann est valable à l'ordre le plus bas en λ.

Dans le cas de l'interaction électron-phonon, on peut, en considérant les systèmes couplés d'électrons et de phonons, obtenir une équation de Boltzmann pour la fonction de distribution des électrons, à condition de supposer que les phonons restent à l'équilibre thermique à tout instant. La validité de cette hypothèse dépend de la vitesse avec laquelle la distribution des phonons peut relaxer, après une collision électron-phonon, au moyen des collisions phonon-phonon, des collisions sur les impuretés, etc. On suppose ici que cette relaxation est assez rapide pour n'entraîner aucun effet de transport. Ceci est généralement vrai, sauf aux très basses températures, où le champ électrique peut produire un déplacement appréciable de la distribution des phonons dans l'espace des impulsions (cet effet est appelé *phonon-drag*).

Bibliographie

N.W. Ashcroft et N.D. Mermin, *Solid state physics*, W.B. Saunders Company, Philadelphie, 1976.

D.A. Greenwood, *The Boltzmann equation in the theory of electrical conduction in metals*, Proc. Phys. Soc. London **71**, 585 (1958).

W. Jones et N.H. March, *Theoretical solid-state physics : non-equilibrium and disorder*, Tome 2, Dover Publications, New York, 1973.

P. Kiréev, *La physique des semiconducteurs*, Éditions Mir, Moscou, 1975.

R. Peierls, *Some simple remarks on the basis of transport theory*, Lecture Notes in Physics 31, G. Kirczenow et J. Marro Éditeurs, Springer-Verlag, Berlin, 1974.

B. Sapoval et C. Hermann, *Physics of semiconductors*, Springer-Verlag, New-York, 1995.

A.C. Smith, J.F. Janak et R.B. Adler, *Electronic conduction in solids*, McGraw-Hill, New York, 1967.

P.Y. Yu et M. Cardona, *Fundamentals of semiconductors*, Springer, Berlin,1996.

J.M. Ziman, *Electrons and phonons*, Clarendon Press, Oxford, 1960.

13. Phénomènes de transport dans les solides (2)

Nous allons calculer quelques coefficients de transport dans les solides dans le cas le plus simple où l'on ne s'intéresse qu'aux électrons d'une seule bande non remplie, par exemple aux électrons de la bande de conduction d'un métal ou d'un semiconducteur. On choisit la structure de bande la plus simple possible, décrite dans l'approximation de la masse effective. Le tenseur de masse effective est supposé diagonal et isotrope. La loi de dispersion s'écrit donc $\epsilon_{\boldsymbol{k}} = \hbar^2 k^2/2m^*$, le bas de la bande de conduction étant pris comme origine des énergies. La vitesse de l'électron dans un état $|\boldsymbol{k}\rangle$ est alors $\boldsymbol{v_k} = \hbar\boldsymbol{k}/m^*$.

Nous allons résoudre l'équation de Boltzmann dans l'approximation du temps de relaxation. Le temps de relaxation τ dépend en général de $\boldsymbol{k}$. Le système étant supposé isotrope, τ ne dépend en fait que de l'énergie $\epsilon_{\boldsymbol{k}}$.

1. Conductivité électrique isotherme

Nous supposons que le champ électrique appliqué est uniforme et constant. Il n'y a pas dans le système de gradient de température ni de gradient de potentiel chimique. Il n'y a pas non plus de champ magnétique appliqué. L'équation de Boltzmann (linéarisée par rapport au champ électrique) se réduit alors à

$$(\boldsymbol{v_k}.e\boldsymbol{E})\big(-\frac{\partial f^{(0)}}{\partial \epsilon_{\boldsymbol{k}}}\big) = -\frac{f^{(1)}}{\tau(\epsilon_{\boldsymbol{k}})}. \tag{1.1}$$

Nous calculons la densité de courant électrique à l'aide de la fonction de distribution :

$$\boldsymbol{J} = \frac{2e}{(2\pi)^3}\int f^{(1)}\boldsymbol{v_k}\,d\boldsymbol{k}. \tag{1.2}$$

(Dans la formule ci-dessus, le facteur 2 tient compte de la dégénérescence de spin de l'électron). Lorsqu'on néglige les phénomènes de chauffage, la distribution d'équilibre local vers laquelle relaxe la fonction de distribution est identique à la distribution d'équilibre, qui est ici la distribution de Fermi-Dirac $f_0(\epsilon)$. L'équation de Boltzmann (1.1) donne alors

$$f^{(1)} = e\tau(\epsilon)(\boldsymbol{v}.\boldsymbol{E})\left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon}\right). \tag{1.3}$$

(Dorénavant, nous désignons simplement par ϵ et par $\boldsymbol{v}$ l'énergie et la vitesse de l'électron dans l'état $\boldsymbol{k}$).

Le courant $\boldsymbol{J}$ est donné par

$$\boldsymbol{J} = \frac{e^2}{4\pi^3} \int \tau(\epsilon)(\boldsymbol{v}.\boldsymbol{E}) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon}\right) \boldsymbol{v}\, d\boldsymbol{k}. \tag{1.4}$$

Avec la forme choisie pour la relation de dispersion, pour un champ électrique appliqué dans la direction x, la seule composante non nulle de la densité de courant est J_x. La conductivité électrique σ est définie par la relation de proportionnalité entre la densité de courant et le champ électrique appliqué :

$$J_x = \sigma\, E_x. \tag{1.5}$$

Il est commode ici d'introduire la densité d'états en énergie des électrons, $n(\epsilon)$, et d'écrire la densité de courant sous la forme d'une intégrale sur l'énergie :

$$J_x = e^2 \int_0^\infty v_x(v_x E_x) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon}\right) n(\epsilon)\, \tau(\epsilon)\, d\epsilon. \tag{1.6}$$

Comme

$$\epsilon = \frac{1}{2} m^* (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2), \tag{1.7}$$

la conductivité électrique est donnée par

$$\sigma = \frac{2e^2}{3m^*} \int_0^\infty \epsilon\, n(\epsilon)\, \tau(\epsilon) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon}\right) d\epsilon. \tag{1.8}$$

Par ailleurs, le nombre d'électrons libres par unité de volume est

$$n = \int_0^\infty n(\epsilon) f_0(\epsilon)\, d\epsilon, \tag{1.9}$$

soit, en intégrant par parties, et en faisant intervenir la densité d'états intégrée $N(\epsilon) = \int_0^\epsilon n(\epsilon')d\epsilon'$,

$$n = \int_0^\infty \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon}\right) N(\epsilon)\, d\epsilon. \tag{1.10}$$

Il vient alors :

$$\sigma = \frac{2}{3} \frac{ne^2}{m^*} \frac{\displaystyle\int_0^\infty \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon}\right) \epsilon\, n(\epsilon)\, \tau(\epsilon)\, d\epsilon}{\displaystyle\int_0^\infty \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon}\right) N(\epsilon)\, d\epsilon}. \tag{1.11}$$

Dans l'équation ci-dessus, la densité d'états et la densité d'états intégrée sont respectivement de la forme $n(\epsilon) = C\epsilon^{1/2}$ et $N(\epsilon) = (2C/3)\epsilon^{3/2}$.

On réécrit habituellement l'équation (1.11) sous la forme

$$\boxed{\sigma = \frac{ne^2\langle\tau\rangle}{m^*},} \tag{1.12}$$

en définissant la valeur moyenne $\langle\tau\rangle$ du temps de relaxation par

$$\boxed{\langle\tau\rangle = \frac{\displaystyle\int_0^\infty \tau(\epsilon)\epsilon^{3/2}\left(-\frac{\partial f_0}{\partial\epsilon}\right)\,d\epsilon}{\displaystyle\int_0^\infty \epsilon^{3/2}\left(-\frac{\partial f_0}{\partial\epsilon}\right)\,d\epsilon}.} \tag{1.13}$$

La conductivité électrique s'écrit aussi

$$\sigma = ne\mu_D, \tag{1.14}$$

où la mobilité de dérive des électrons est donnée par l'expression

$$\mu_D = \frac{e\langle\tau\rangle}{m^*}. \tag{1.15}$$

Nous allons maintenant préciser la forme de $\langle\tau\rangle$ pour un gaz d'électrons fortement dégénéré (métal) et pour un gaz d'électrons non dégénéré (semiconducteur non dégénéré).

1.1. Gaz d'électrons fortement dégénéré (métal)

La fonction de distribution $f_0(\epsilon)$ est la fonction de Fermi-Dirac. De manière générale, compte tenu de la forme analytique de cette fonction à basse température, on peut, si $\Phi(\epsilon)$ est une fonction de l'énergie lentement variable sur un intervalle $|\epsilon-\mu|$ de l'ordre de kT, et ne divergeant pas plus rapidement qu'une puissance de ϵ lorsque $\epsilon\to\infty$, écrire le développement suivant, appelé *développement de Sommerfeld* :

$$\int_0^\infty \Phi(\epsilon)\left(-\frac{\partial f_0}{\partial\epsilon}\right)\,d\epsilon = \Phi(\mu) + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2\,\frac{\partial^2\Phi}{\partial\epsilon^2}\bigg|_{\epsilon=\mu} + \cdots. \tag{1.16}$$

Ce développement est valable pour $kT \ll \mu$. Autrement dit, à basse température, la dérivée de la fonction de Fermi-Dirac agit, en première approximation, comme une fonction delta centrée à la valeur μ_0 du potentiel chimique à température nulle (appelé également *niveau de Fermi* et désigné par ϵ_F) : le plus important est ce qui se passe sur la surface de Fermi et à son voisinage.

Lorsque $T = 0K$, on a

$$-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} = \delta(\epsilon - \epsilon_F) \tag{1.17}$$

et donc

$$\langle \tau \rangle = \tau(\epsilon_F). \tag{1.18}$$

Autrement dit, seule intervient la valeur du temps de relaxation au niveau de Fermi. La conductivité électrique est donnée par :

$$\boxed{\sigma = \frac{ne^2 \tau(\epsilon_F)}{m^*}.} \tag{1.19}$$

1.2. Gaz d'électrons non dégénéré (semiconducteur non dégénéré)

La fonction de distribution $f_0(\epsilon)$ est la fonction de Maxwell-Boltzmann, de la forme

$$f_0(\epsilon) = Ae^{-\beta\epsilon}, \qquad \beta = (kT)^{-1}. \tag{1.20}$$

On a donc :

$$-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} = A\beta e^{-\beta\epsilon}. \tag{1.21}$$

Le temps de relaxation dépend généralement de l'énergie selon une loi en puissances,

$$\tau(\epsilon) = \text{Cste.}\, \epsilon^s, \tag{1.22}$$

où l'exposant s dépend du mécanisme de collision[1]. On en déduit

$$\langle \tau \rangle = \text{Cste.} \frac{\displaystyle\int_0^\infty \epsilon^s \epsilon^{3/2} e^{-\beta\epsilon}\, d\epsilon}{\displaystyle\int_0^\infty \epsilon^{3/2} e^{-\beta\epsilon}\, d\epsilon}, \tag{1.23}$$

soit

$$\langle \tau \rangle = \text{Cste.}\, (kT)^s \, \frac{\Gamma[(5/2) + s]}{\Gamma[5/2]}, \tag{1.24}$$

où Γ désigne la fonction eulérienne de seconde espèce (fonction gamma d'Euler). La dépendance en température de $\langle \tau \rangle$ reflète donc la dépendance en énergie du temps de relaxation $\tau(\epsilon)$.

[1] Les divers mécanismes de collision électron-impureté ou électron-phonon seront étudiés en détail au chapitre suivant.

2. Effets thermoélectriques

On considère ici un métal ou un semiconducteur dans lequel existe une densité uniforme n d'électrons de conduction de charge e. Il est soumis à une température $T(\boldsymbol{r})$ et à un champ électrique $\boldsymbol{E}$, ce dernier étant supposé uniforme et constant.

L'équation de Boltzmann linéarisée s'écrit

$$\boldsymbol{v}.\big[\frac{\epsilon-\mu}{T}\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}}T+\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}}\mu-e\boldsymbol{E}\big]\big(-\frac{\partial f^{(0)}}{\partial\epsilon}\big)=-\frac{f^{(1)}}{\tau(\epsilon)} \tag{2.1}$$

Pour simplifier, nous allons considérer une géométrie unidimensionnelle, où tous les vecteurs sont parallèles à l'axe x. La solution au premier ordre de l'équation de Boltzmann (2.1) est

$$f^{(1)}=\tau(\epsilon)\boldsymbol{v}.[(e\boldsymbol{E}-\boldsymbol{\nabla}\mu)-\frac{\epsilon-\mu}{T}\boldsymbol{\nabla}T]\left(-\frac{\partial f_0}{\partial\epsilon}\right), \tag{2.2}$$

où dorénavant $\boldsymbol{\nabla}$ désigne simplement $\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}}$.

La densité de courant électrique s'obtient ensuite à l'aide de la formule (1.2). Elle dépend linéairement, d'une part, du gradient du potentiel électrochimique $\overline{\mu}(\boldsymbol{r})=\mu[T(\boldsymbol{r})]-e\int\boldsymbol{E}.d\boldsymbol{r}$, et, d'autre part, du gradient de température.

Par ailleurs, l'existence d'un gradient de température conduit à celle d'un flux de chaleur. Comme au chapitre 5, nous nous intéressons ici au flux de chaleur $\boldsymbol{J}_Q^*=\boldsymbol{J}_E-\overline{\mu}\boldsymbol{J}_N$, où $\boldsymbol{J}_E$ et $\boldsymbol{J}_N$ sont respectivement les flux d'énergie et de particules. Le flux de chaleur $\boldsymbol{J}_Q^*$ est donné par

$$\boldsymbol{J}_Q^*=\frac{2}{(2\pi)^3}\int(\epsilon-\overline{\mu})\boldsymbol{v}f^{(1)}\,d\boldsymbol{k}. \tag{2.3}$$

Comme nous ne retenons que les effets linéaires, le potentiel électrochimique $\overline{\mu}$ doit être remplacé par le potentiel chimique μ dans l'expression (2.3), qui devient donc

$$\boldsymbol{J}_Q^*=\frac{2}{(2\pi)^3}\int(\epsilon-\mu)\boldsymbol{v}f^{(1)}\,d\boldsymbol{k}. \tag{2.4}$$

En prenant pour $f^{(1)}$ l'expression (2.2) et en détaillant les calculs du courant électrique et du courant de chaleur, on voit apparaître des intégrales du type :

$$K_n=\frac{1}{3}\int_0^\infty\boldsymbol{v}.\boldsymbol{v}\left(-\frac{\partial f_0}{\partial\epsilon}\right)(\epsilon-\mu)^n\,n(\epsilon)\,\tau(\epsilon)\,d\epsilon,\qquad n=0,1,2. \tag{2.5}$$

On obtient pour la densité de courant électrique $\boldsymbol{J}=e\boldsymbol{J}_N$ et le flux de chaleur $\boldsymbol{J}_Q^*$ les expressions

$$\begin{aligned}\boldsymbol{J}&=e^2K_0(\boldsymbol{E}-\frac{1}{e}\boldsymbol{\nabla}\mu)-eK_1\frac{1}{T}\boldsymbol{\nabla}T,\\ \boldsymbol{J}_Q^*&=eK_1(\boldsymbol{E}-\frac{1}{e}\boldsymbol{\nabla}\mu)-K_2\frac{1}{T}\boldsymbol{\nabla}T,\end{aligned} \tag{2.6}$$

ou encore

$$\begin{aligned} \boldsymbol{J} &= -eK_0T\frac{1}{T}\boldsymbol{\nabla}\overline{\mu} + eK_1T\boldsymbol{\nabla}(\frac{1}{T}), \\ \boldsymbol{J}_Q^* &= -K_1T\,\frac{1}{T}\boldsymbol{\nabla}\overline{\mu} + K_2T\boldsymbol{\nabla}(\frac{1}{T}). \end{aligned} \tag{2.7}$$

Dans ces notations, la conductivité électrique est $\sigma = e^2K_0$. En introduisant de nouveau les coefficients cinétiques L_{ik} définis au chapitre 5,

$$\begin{aligned} \boldsymbol{J}_N &= -L_{11}\frac{1}{T}\boldsymbol{\nabla}\overline{\mu} + L_{12}\boldsymbol{\nabla}(\frac{1}{T}), \\ \boldsymbol{J}_Q^* &= -L_{21}\frac{1}{T}\boldsymbol{\nabla}\overline{\mu} + L_{22}\boldsymbol{\nabla}(\frac{1}{T}), \end{aligned} \tag{2.8}$$

on peut écrire

$$\begin{aligned} &L_{11} = K_0T, \\ &L_{12} = L_{21} = K_1T, \\ &L_{22} = K_2T. \end{aligned} \tag{2.9}$$

Les expressions microscopiques des coefficients L_{12} et L_{21} que nous venons d'obtenir vérifient effectivement, comme il se doit, la relation de symétrie d'Onsager $L_{12} = L_{21}$.

Clairement, l'expression de σ montre que

$$K_0 = \frac{n\langle\tau\rangle}{m^*},$$

où $\langle\tau\rangle$ est défini par la formule (1.13). Nous allons maintenant préciser la forme de K_1 et de K_2 pour un gaz d'électrons fortement dégénéré (métal) et pour un gaz d'électrons non dégénéré (semiconducteur non dégénéré).

2.1. Gaz d'électrons fortement dégénéré (métal)

On a :

$$K_0 = \frac{1}{3}\int_0^\infty v^2\left(-\frac{\partial f_0}{\partial\epsilon}\right)n(\epsilon)\tau(\epsilon)\,d\epsilon. \tag{2.10}$$

En termes de la fonction

$$K_0(\epsilon) = \frac{2}{3m^*}\,\epsilon\,n(\epsilon)\,\tau(\epsilon), \tag{2.11}$$

le développement de Sommerfeld des intégrales intervenant dans les expressions de K_0, K_1 et K_2 conduit, à l'ordre le plus bas, à

$$\begin{aligned} K_0 &\simeq K_0(\epsilon_F), \\ K_1 &\simeq \frac{\pi^2}{3}\,(kT)^2\,\frac{\partial K_0(\epsilon)}{\partial\epsilon}\bigg|_{\epsilon=\epsilon_F}, \\ K_2 &\simeq \frac{\pi^2}{3}\,(kT)^2K_0(\epsilon_F). \end{aligned} \tag{2.12}$$

La conductivité thermique se mesure en circuit ouvert : il n'y a pas alors de courant dans l'échantillon. Il s'établit le long de celui-ci un gradient de potentiel électrochimique proportionnel au gradient de température. Le flux de chaleur est de la forme $\boldsymbol{J}_Q^* = -\kappa\, \boldsymbol{\nabla} T$, avec la conductivité thermique en circuit ouvert[2]

$$\kappa = \frac{K_0 K_2 - K_1^2}{K_0 T}. \tag{2.13}$$

Dans un métal, $\kappa \approx K_2/T$, et, comme $\sigma = e^2 K_0$, on a la *loi de Wiedemann-Franz* :

$$\boxed{\frac{\kappa}{\sigma} \approx \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e}\right)^2 T.} \tag{2.14}$$

Le rapport $\mathcal{L} = \kappa/\sigma T$, appelé *nombre de Lorenz*, est une constante indépendante de la température. De plus, sa valeur est indépendante du métal considéré :

$$\mathcal{L} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e}\right)^2. \tag{2.15}$$

La loi de Wiedemann-Franz a été établie empiriquement en 1853 pour de nombreux métaux.

Le calcul précédent repose sur l'hypothèse de l'existence d'un temps de relaxation gouvernant les deux processus de conduction, conduction électrique et conduction thermique. Nous montrerons dans le chapitre suivant qu'un tel temps de relaxation existe – et donc que la loi de Wiedemann-Franz est valable – lorsque les processus de collision sont élastiques. En pratique, cela signifie que le changement d'énergie de chaque électron au cours d'une collision reste petit par rapport à kT. La diffusion par les vibrations thermiques du réseau satisfait à cette condition aux hautes températures. Par ailleurs, aux basses températures, le mécanisme dominant est celui de la diffusion élastique des électrons par les impuretés. La loi de Wiedemann-Franz est donc bien vérifiée à haute et à basse température. Cependant, dans un domaine de température intermédiaire (d'une dizaine à quelques centaines de degrés Kelvin) où les collisions inélastiques sont à la fois dominantes et capables d'induire des pertes d'énergie électronique de l'ordre de quelques kT, on attend – et on observe effectivement – des écarts par rapport à cette loi.

2.2. Gaz d'électrons non dégénéré (semiconducteur)

On obtient le même type de relation entre κ et σT. Pour effectuer le calcul, il est nécessaire de modifier la forme des intégrales K_n en tenant compte de ce

[2] Nous avons calculé ici la contribution des électrons à la conductivité thermique du métal. Celle-ci étant d'un ou de deux ordres de grandeur supérieure à la contribution du réseau à cette conductivité, on peut considérer qu'elle représente effectivement la conductivité thermique du métal.

que f_0 est la fonction de Maxwell-Boltzmann. Si le temps de relaxation dépend de l'énergie selon une loi en puissances du type (1.22), on obtient pour le nombre de Lorenz :

$$\mathcal{L} = (\frac{5}{2} + s)\,(\frac{k}{e})^2. \tag{2.16}$$

C'est le nombre de Lorenz ordinaire, calculé pour une distribution de Maxwell-Boltzmann, au lieu d'être calculé pour une distribution de Fermi dégénérée comme dans un métal. Comme la conductivité d'un semiconducteur est petite comparée à celle d'un métal typique, la contribution des électrons à la conductivité thermique totale doit y être petite par rapport à la contribution des phonons. De plus, le calcul ci-dessus est trop simplifié puisqu'il ne tient compte que des électrons, et non des trous. Si l'on tient compte de la contribution des trous, un autre terme s'ajoute au terme venant de l'expression (2.16) du nombre de Lorenz, ce qui peut expliquer la conductivité thermique élevée de certains semiconducteurs. Le nombre de Lorenz n'est plus alors une constante indépendante du semiconducteur.

2.3. Conclusion sur les effets thermoélectriques

Les relations (2.8) permettent de continuer la discussion des effets thermoélectriques, comme au chapitre 5. Toutefois, nous disposons maintenant d'un moyen d'évaluer explicitement les coefficients de transport intervenant dans les différents effets. Par exemple, en circuit ouvert, un gradient de température s'accompagne d'un gradient de potentiel électrochimique : c'est l'*effet thermoélectrique* ou *effet Seebeck*. On a :

$$\boldsymbol{\nabla}\overline{\mu} = -\frac{K_1}{K_0}\,\frac{1}{T}\,\boldsymbol{\nabla}T \tag{2.17}$$

Le pouvoir thermoélectrique ϵ du matériau considéré est donc :

$$\epsilon = \frac{1}{eT}\,\frac{K_1}{K_0}. \tag{2.18}$$

Par exemple, dans un métal, compte tenu de l'expression (2.12) de K_1, on obtient :

$$\epsilon = \frac{\pi^2}{3}\,\frac{k}{e}\,kT\,\frac{\partial \log K_0(\epsilon)}{\partial\epsilon}\bigg|_{\epsilon=\epsilon_F}. \tag{2.19}$$

Le signe du pouvoir thermoélectrique dépend de la structure de bandes du métal considéré.

On peut, de même, discuter l'*effet Peltier*, c'est-à-dire l'apparition, à température uniforme, d'un flux de chaleur accompagnant un courant électrique. A température uniforme, les relations (2.8) conduisent à :

$$\begin{aligned} \boldsymbol{J} &= -eK_0\boldsymbol{\nabla}\overline{\mu}, \\ \boldsymbol{J}_Q^* &= -K_1\boldsymbol{\nabla}\overline{\mu}. \end{aligned} \tag{2.20}$$

On en déduit :

$$\boldsymbol{J}_Q^* = \frac{1}{e}K_0^{-1}K_1\boldsymbol{J} = \Pi\,\boldsymbol{J}. \tag{2.21}$$

On vérifie donc a *deuxième relation de Kelvin* :

$$\Pi = \epsilon\,T. \tag{2.22}$$

3. Transport en présence de champ magnétique : effet Hall et magnétorésistance

Les propriétés de transport d'un solide peuvent être profondément modifiées par l'application d'un champ magnétique. Nous supposons ici qu'un champ électrique $\boldsymbol{E} = (E_x, E_y, 0)$ et un champ magnétique $\boldsymbol{B} = (0, 0, B)$ sont appliqués au solide. La température et le potentiel chimique sont supposés uniformes.

Nous utiliserons l'équation de Boltzmann, linéarisée par rapport au champ électrique, mais écrite à tous les ordres en champ magnétique.

3.1. Conditions sur le champ magnétique appliqué

Il sera utile dans la suite de distinguer entre de faibles et de forts champs magnétiques. Soumis à un champ magnétique $\boldsymbol{B}$, un électron libre décrit une hélice avec une pulsation $\omega_c = |e|B/m$, appelée *pulsation cyclotron*[3]. Par ailleurs, l'électron effectue des collisions sur des défauts, le temps de collision τ étant de l'ordre du temps de relaxation. Le champ magnétique est considéré comme fort si $\omega_c\tau \gg 1$: l'électron peut alors, entre deux collisions successives, décrire plusieurs pas de l'hélice. Si en revanche $\omega_c\tau \ll 1$, le champ magnétique est considéré comme faible.

Par ailleurs, la théorie semi-classique du transport n'est justifiée en présence d'un champ magnétique que si celui-ci n'est pas trop intense et satisfait à la relation $\hbar\omega_c \ll kT$. 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 cesse alors d'être valable, et il faut utiliser une théorie purement quantique du transport.

3.2. Fonction de distribution au premier ordre en champ électrique

L'équation de Boltzmann s'écrit, dans l'approximation du temps de relaxation,

$$\boldsymbol{v}.e\boldsymbol{E}\left(\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon}\right) + \frac{e}{\hbar}(\boldsymbol{v} \times \boldsymbol{B}).\boldsymbol{\nabla_k} f^{(1)} = -\frac{f^{(1)}}{\tau(\epsilon)}. \tag{3.1}$$

Par analogie avec la solution en présence de champ électrique seul, on cherche $f^{(1)}$ sous la forme

$$f^{(1)} = -\boldsymbol{v}.\boldsymbol{C}(\epsilon)\left(\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon}\right), \tag{3.2}$$

où $\boldsymbol{C}(\epsilon)$ est un vecteur à déterminer. En introduisant cette forme de $f^{(1)}$ dans l'équation de Boltzmann (3.1), on obtient :

$$\frac{e}{m^*}\boldsymbol{C}.(\boldsymbol{v} \times \boldsymbol{B}) + \frac{\boldsymbol{C}.\boldsymbol{v}}{\tau(\epsilon)} = e\boldsymbol{E}.\boldsymbol{v}. \tag{3.3}$$

[3] Dans un cristal décrit par l'approximation de la masse effective, la masse de l'électron doit être remplacée par la masse effective dans l'expression de la pulsation cyclotron.

L'équation (3.3) devant être vérifiée quelle que soit la vitesse $\boldsymbol{v}$, le vecteur $\boldsymbol{C}$ doit être solution de l'équation

$$\frac{e}{m^*}(\boldsymbol{B} \times \boldsymbol{C}) + \frac{\boldsymbol{C}}{\tau(\epsilon)} = e\boldsymbol{E}, \tag{3.4}$$

Si l'on introduit le vecteur

$$\boldsymbol{\omega_c} = -\frac{e\boldsymbol{B}}{m^*}, \tag{3.5}$$

l'équation (3.4) se réécrit :

$$\boldsymbol{\omega_c} \times \boldsymbol{C} = \frac{\boldsymbol{C}}{\tau(\epsilon)} - e\boldsymbol{E}. \tag{3.6}$$

Multiplions, d'une part scalairement, d'autre part vectoriellement, les deux membres de l'équation (3.6) par $\boldsymbol{\omega_c}$. Il vient ainsi :

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\omega_c}.\boldsymbol{C} &= e\tau(\epsilon)\boldsymbol{\omega_c}.\boldsymbol{E}, \\ \boldsymbol{\omega_c} \times (\boldsymbol{\omega_c} \times \boldsymbol{C}) &= \frac{\boldsymbol{\omega_c} \times \boldsymbol{C}}{\tau(\epsilon)} - e\boldsymbol{\omega_c} \times \boldsymbol{E}. \end{aligned} \tag{3.7}$$

En utilisant la formule du double produit vectoriel, on peut réécrire la seconde des équations (3.7) sous la forme

$$(\boldsymbol{\omega_c}.\boldsymbol{C})\boldsymbol{\omega_c} - \omega_c^2\boldsymbol{C} = \frac{\boldsymbol{\omega_c} \times \boldsymbol{C}}{\tau(\epsilon)} - e\boldsymbol{\omega_c} \times \boldsymbol{E}. \tag{3.8}$$

En utilisant les expressions de $(\boldsymbol{\omega_c}.\boldsymbol{C})$ et de $(\boldsymbol{\omega_c} \times \boldsymbol{C})$ déduites des formules (3.7) et (3.8), on obtient finalement

$$\boldsymbol{C} = \frac{e\tau(\epsilon)\boldsymbol{E}}{1+\omega_c^2\tau^2(\epsilon)} + \frac{e\tau^2(\epsilon)\boldsymbol{\omega_c} \times \boldsymbol{E}}{1+\omega_c^2\tau^2(\epsilon)} + \frac{e\tau^3(\epsilon)\boldsymbol{\omega_c}(\boldsymbol{\omega_c}.\boldsymbol{E})}{1+\omega_c^2\tau^2(\epsilon)}. \tag{3.9}$$

On en déduit $f^{(1)}$:

$$f^{(1)} = -\left(\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon}\right) \frac{e\tau^2(\epsilon)}{1+\omega_c^2\tau^2(\epsilon)} \left(\frac{\boldsymbol{E}.\boldsymbol{v}}{\tau(\epsilon)} + (\boldsymbol{\omega_c} \times \boldsymbol{E}).\boldsymbol{v} + \tau(\epsilon)(\boldsymbol{\omega_c}.\boldsymbol{E})(\boldsymbol{\omega_c}.\boldsymbol{v})\right). \tag{3.10}$$

Comme nous avons choisi $\boldsymbol{E}$ perpendiculaire à $\boldsymbol{B}$, le troisième terme de l'expression ci-dessus est nul. La fonction de distribution $f^{(1)}$ se réduit donc à :

$$f^{(1)} = -\left(\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon}\right) \frac{e\tau^2(\epsilon)}{1+\omega_c^2\tau^2(\epsilon)} \left(\frac{\boldsymbol{E}.\boldsymbol{v}}{\tau(\epsilon)} + (\boldsymbol{\omega_c} \times \boldsymbol{E}).\boldsymbol{v}\right). \tag{3.11}$$

3.3. Tenseur de conductivité

La densité de courant électrique $\boldsymbol{J}$ s'obtient comme à l'habitude à l'aide de la formule (1.2). Le champ électrique $\boldsymbol{E}$ étant perpendiculaire au champ magnétique $\boldsymbol{B}$, le courant $\boldsymbol{J}$ est également perpendiculaire à $\boldsymbol{B}$. Au premier ordre en champ électrique, la relation linéaire entre $\boldsymbol{J}$ et $\boldsymbol{E}$ s'écrit

$$\boldsymbol{J} = \underline{\sigma}\boldsymbol{E}, \tag{3.12}$$

où $\underline{\sigma}$ est le *tenseur de conductivité* à deux dimensions. En utilisant les formules (1.2) pour le courant et (3.11) pour $f^{(1)}$, il vient

$$\boxed{\begin{aligned} \sigma_{xx} = \sigma_{yy} &= \frac{ne^2}{m^*}\langle\frac{\tau}{1+\omega_c^2\tau^2}\rangle, \\ -\sigma_{xy} = \sigma_{yx} &= \frac{ne^2}{m^*}\langle\frac{\omega_c\tau^2}{1+\omega_c^2\tau^2}\rangle, \end{aligned}} \tag{3.13}$$

où la valeur moyenne a le même sens que dans l'équation (1.13). La conductivité longitudinale σ_{xx} est une fonction paire de $\boldsymbol{B}$, tandis que la conductivité transverse σ_{xy} est une fonction impaire. On vérifie la relation d'Onsager en présence de champ magnétique,

$$\sigma_{xy}(\boldsymbol{B}) = \sigma_{yx}(-\boldsymbol{B}). \tag{3.14}$$

3.4. Modèle de Drude

Le tenseur de conductivité à deux dimensions peut se calculer dans le cadre plus simple du modèle de Drude, dans lequel la vitesse moyenne des électrons obéit à l'équation de mouvement

$$m\frac{d\langle\boldsymbol{v}\rangle}{dt} + m\frac{\langle\boldsymbol{v}\rangle}{\tau} = e\boldsymbol{E} + e\langle\boldsymbol{v}\rangle\times\boldsymbol{B}, \tag{3.15}$$

d'où l'on déduit le courant $\boldsymbol{J} = ne\langle\boldsymbol{v}\rangle$. En régime stationnaire, on obtient ainsi pour les composantes de $\underline{\sigma}$ les expressions

$$\begin{aligned} \sigma_{xx} = \sigma_{yy} &= \frac{ne^2}{m^*}\frac{\tau}{1+\omega_c^2\tau^2}, \\ -\sigma_{xy} = \sigma_{yx} &= \frac{ne^2}{m^*}\frac{\omega_c\tau^2}{1+\omega_c^2\tau^2}. \end{aligned} \tag{3.16}$$

Comme le montre la comparaison des expressions (3.13) et (3.16) des composantes du tenseur de conductivité à deux dimensions, l'équation de Boltzmann conduit à un résultat similaire à celui du modèle de Drude, mais permet de prendre en compte la dépendance en énergie du temps de relaxation.

3.5. Effet Hall

Considérons un barreau de géométrie parallélépipédique, allongé selon l'axe x. Le champ électrique $\boldsymbol{E}$ est appliqué parallèlement à l'axe x, le champ magnétique $\boldsymbol{B}$ parallèlement à l'axe z (Fig. 1). La géométrie impose $J_y = 0$. On en déduit qu'il existe un champ électrique E_y, appelé *champ de Hall*, induit par le champ magnétique. C'est l'*effet Hall*, découvert par E.H. Hall en 1879.

Les porteurs sont en effet défléchis dans la direction y par le champ magnétique. Ils tendent ainsi à s'accumuler sur les côtés de l'échantillon. Ce phénomène continue jusqu'à ce qu'une charge d'espace s'établisse de manière à compenser la déflexion magnétique.

Fig. 1. Schéma de l'expérience de Hall

Nous discuterons cet effet dans le cas $\omega_c\tau \ll 1$, dans lequel les composantes du tenseur de conductivité s'expriment simplement comme

$$\begin{aligned} \sigma_{xx} = \sigma_{yy} &= \frac{ne^2}{m^*}\,\langle\tau\rangle, \\ -\sigma_{xy} = \sigma_{yx} &= \frac{ne^2}{m^*}\,\omega_c\langle\tau^2\rangle. \end{aligned} \tag{3.17}$$

La valeur du champ de Hall est alors

$$E_y = -\omega_c\,\frac{\langle\tau^2\rangle}{\langle\tau\rangle}\,E_x = -\mathrm{tg}\,\theta_H\,E_x, \tag{3.18}$$

où θ_H est par définition l'*angle de Hall*. Il est usuel d'introduire la *constante de Hall* R_H, telle que

$$E_y = R_H B J_x. \tag{3.19}$$

On obtient pour celle-ci (dans le cas $\omega_c\tau \ll 1$) la valeur

$$\boxed{R_H = \frac{1}{ne}\frac{\langle\tau^2\rangle}{\langle\tau\rangle^2}.} \tag{3.20}$$

On fait quelquefois le produit de la constante de Hall par la conductivité électrique $\sigma = ne^2\langle\tau\rangle/m^*$. Ce produit est appelé *mobilité de Hall*, et désigné par μ_H. Il vient

$$\mu_H = \frac{e}{m^*}\frac{\langle\tau^2\rangle}{\langle\tau\rangle}. \tag{3.21}$$

On peut comparer cette mobilité de Hall à la mobilité de dérive μ_D :

$$\frac{\mu_H}{\mu_D} = \frac{\langle\tau^2\rangle}{\langle\tau\rangle^2}. \tag{3.22}$$

Le signe de la constante de Hall permet de trouver le signe des porteurs de charge. Ceci est particulièrement important en physique des semiconducteurs. Discutons séparément le cas des métaux et celui des semiconducteurs non dégénérés.

• Cas des métaux

On a

$$\langle\tau\rangle = \tau(\epsilon_F), \qquad \langle\tau^2\rangle = \tau^2(\epsilon_F) \tag{3.23}$$

et

$$R_H = \frac{1}{ne}. \tag{3.24}$$

C'est un résultat remarquable : la constante de Hall ne dépend d'aucun autre paramètre du métal que la densité des porteurs.

• Cas des semiconducteurs non dégénérés

En prenant pour dépendance en énergie du temps de relaxation la loi (1.22), on obtient

$$R_H = \frac{1}{ne}\frac{\Gamma[(5/2)+2s]\,\Gamma[5/2]}{\Gamma^2[(5/2)+s]}. \tag{3.25}$$

3.6. Magnétorésistance

La force due au champ de Hall compense la force de Lorentz : le courant J_y est donc nul. Il s'agit seulement d'une compensation moyenne. En réalité, lorsqu'un champ magnétique est présent, la distribution des lignes de courant s'ouvre dans l'espace. La résistance parallèle à l'axe x augmente. C'est le phénomène de *magnétorésistance*[4].

[4] Dans la géométrie considérée ici, le champ magnétique est perpendiculaire au champ électrique ; la magnétorésistance est alors dite *transverse*.

La magnétorésistance est un effet pair en champ magnétique. Pour le calculer correctement, il est nécessaire de revenir aux expressions (3.13) du tenseur de conductivité, c'est-à-dire aux expressions suivantes de J_x et J_y :

$$\begin{aligned} J_x &= \frac{ne^2}{m^*}\left[\langle\frac{\tau}{1+\omega_c^2\tau^2}\rangle E_x - \langle\frac{\omega_c\tau^2}{1+\omega_c^2\tau^2}\rangle E_y\right], \\ J_y &= \frac{ne^2}{m^*}\left[\langle\frac{\omega_c\tau^2}{1+\omega_c^2\tau^2}\rangle E_x + \langle\frac{\tau}{1+\omega_c^2\tau^2}\rangle E_y\right]. \end{aligned} \tag{3.26}$$

Nous effectuerons tout d'abord le calcul de la magnétorésistance dans le cas $\omega_c\tau \ll 1$. C'est alors, à l'ordre le plus bas, un effet en B^2. En développant les expressions (3.26) des courants au second ordre en champ magnétique, et en tenant compte de ce que, comme précédemment, $J_y = 0$, il vient :

$$J_x = \frac{ne^2}{m^*}\left[\langle\tau\rangle - \omega_c^2\langle\tau^3\rangle + \omega_c^2\frac{\langle\tau^2\rangle^2}{\langle\tau\rangle}\right] E_x. \tag{3.27}$$

La modification relative, due à la présence du champ magnétique, de la conductivité longitudinale est

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = -\,\omega_c^2\,\frac{\langle\tau\rangle\langle\tau^3\rangle - \langle\tau^2\rangle^2}{\langle\tau\rangle^2}, \qquad \omega_c\tau \ll 1. \tag{3.28}$$

En champ magnétique fort (*i.e.* $\omega_c\tau \gg 1$), il y a saturation de la magnétorésistance : la modification relative de la conductivité longitudinale devient indépendante du champ magnétique :

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \frac{\langle\tau^{-1}\rangle^{-1} - \langle\tau\rangle}{\langle\tau\rangle}, \qquad \omega_c\tau \gg 1. \tag{3.29}$$

Notons enfin que, dans le cadre du modèle de Drude, cet effet n'apparaît pas.

Bibliographie

N.W. Ashcroft et N.D. Mermin, *Solid state physics*, Holt-Saunders, Philadelphia, 1976.

W. Jones et N.H. March, *Theoretical solid-state physics : non-equilibrium and disorder*, Tome 2, Dover Publications, New York, 1973.

P. Kiréev, *La physique des semiconducteurs*, Éditions Mir, Moscou, 1975.

B. Sapoval et C. Hermann, *Physics of semiconductors*, Springer-Verlag, New-York, 1995.

R.A. Smith, *Semiconductors*, Cambridge University Press, Cambridge, 1964.

A.C. Smith, J.F. Janak et R.B. Adler, *Electronic conduction in solids*, McGraw-Hill, New York, 1967.

B. Souillard, G. Toulouse et M. Voos, *L'effet Hall en quatre actes*, La Vie des Sciences, Comptes rendus de l'Académie des Sciences, Série Générale **1**, 321 (1984).

P.Y. Yu et M. Cardona, *Fundamentals of semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin, 1996.

J.M. Ziman, *Electrons and phonons*, Clarendon Press, Oxford, 1960.

14. Processus de diffusion des électrons

1. Diffusion des électrons par les impuretés

Nous considérons ici encore une seule bande d'énergie, décrite dans l'approximation de la masse effective. Le tenseur de masse effective est supposé diagonal et isotrope.

Nous avons vu précédemment que l'intégrale de collision de l'équation de Boltzmann pour des collisions élastiques, telles que les collisions sur des impuretés, est de la forme

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll.}} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int W_{\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}}(f_{\boldsymbol{k}'} - f_{\boldsymbol{k}})\, d\boldsymbol{k}', \tag{1.1}$$

où V est le volume de l'échantillon considéré. Dans l'expression (1.1), $W_{\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}}$ est la probabilité par unité de temps pour que se produise une transition de l'état $|\boldsymbol{k}\rangle$ à l'état $|\boldsymbol{k}'\rangle$.

Si les écarts à l'équilibre local restent petits, on cherche la solution de l'équation de Boltzmann sous la forme $f_{\boldsymbol{k}} = f^{(0)}(\epsilon_{\boldsymbol{k}}) + f^{(1)}_{\boldsymbol{k}}$, où $f^{(0)}(\epsilon_{\boldsymbol{k}})$ désigne la distribution d'équilibre local, et où $f^{(1)} \ll f^{(0)}$. On écrit alors

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll.}} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int W_{\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}}(f^{(1)}_{\boldsymbol{k}'} - f^{(1)}_{\boldsymbol{k}})\, d\boldsymbol{k}'. \tag{1.2}$$

Si l'on suppose que $(\partial f/\partial t)_{\text{coll.}}$ peut s'exprimer à l'aide d'un temps de relaxation comme

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll.}} = -\frac{f_{\boldsymbol{k}} - f^{(0)}(\epsilon_{\boldsymbol{k}})}{\tau(\boldsymbol{k})} = -\frac{f^{(1)}}{\tau(\boldsymbol{k})}, \tag{1.3}$$

il vient

$$\frac{1}{\tau(\boldsymbol{k})} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int W_{\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}} \left[1 - \frac{f^{(1)}_{\boldsymbol{k}'}}{f^{(1)}_{\boldsymbol{k}}}\right] d\boldsymbol{k}'. \tag{1.4}$$

Cette expression du temps de relaxation est encore assez compliquée, puisqu'elle dépend en fait de la solution elle-même de l'équation de Boltzmann.

Si la seule perturbation présente est due à un champ électrique $\boldsymbol{E}$, l'équation de Boltzmann linéarisée s'écrit simplement

$$(\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}}.e\boldsymbol{E})\left(\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon_{\boldsymbol{k}}}\right) = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll.}}, \tag{1.5}$$

où $f_0(\epsilon)$ est la distribution de Fermi-Dirac. La distribution $f_{\boldsymbol{k}}^{(1)}$ prend alors la forme

$$f_{\boldsymbol{k}}^{(1)} = e\tau(\boldsymbol{k})(\boldsymbol{v}.\boldsymbol{E})\left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon_{\boldsymbol{k}}}\right). \tag{1.6}$$

On fait ici l'hypothèse – qui sera vérifiée par la suite – que le temps de relaxation $\tau(\boldsymbol{k})$ ne dépend que de l'énergie $\epsilon_{\boldsymbol{k}}$. Comme les collisions sont élastiques, ceci entraîne $\tau(\boldsymbol{k}) = \tau(\boldsymbol{k}')$. On a donc, comme $\boldsymbol{v} = \hbar\boldsymbol{k}/m^*$,

$$1 - \frac{f_{\boldsymbol{k}'}^{(1)}}{f_{\boldsymbol{k}}^{(1)}} = 1 - \frac{\boldsymbol{k}'.\boldsymbol{E}}{\boldsymbol{k}.\boldsymbol{E}}. \tag{1.7}$$

Le temps de relaxation est alors donné par l'intégrale

$$\frac{1}{\tau(\boldsymbol{k})} = \frac{V}{(2\pi)^3}\int W_{\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}}\left[1 - \frac{\boldsymbol{k}'.\boldsymbol{E}}{\boldsymbol{k}.\boldsymbol{E}}\right] d\boldsymbol{k}', \tag{1.8}$$

expression dans laquelle la solution de l'équation de Boltzmann n'apparaît plus.

Les collisions sont élastiques : la diffusion fait donc passer d'un état décrit par un vecteur d'onde $\boldsymbol{k}$ situé sur une certaine surface d'énergie constante à un état décrit par un vecteur d'onde $\boldsymbol{k}'$ situé sur la même surface d'énergie. Prenons la direction du vecteur $\boldsymbol{k}$ comme axe polaire z et choisissons l'axe x de manière à ce que le champ $\boldsymbol{E}$ soit contenu dans le plan xOz (Fig. 1). On a

$$\begin{aligned} \boldsymbol{k}.\boldsymbol{E} &= |\boldsymbol{k}|\,|\boldsymbol{E}|\,\cos\alpha, \\ \boldsymbol{k}'.\boldsymbol{E} &= |\boldsymbol{k}'|\,|\boldsymbol{E}|\,(\cos\alpha\cos\theta + \sin\alpha\sin\theta\cos\phi), \end{aligned} \tag{1.9}$$

et, par suite,

$$\frac{\boldsymbol{k}'.\boldsymbol{E}}{\boldsymbol{k}.\boldsymbol{E}} = \cos\theta + \mathrm{tg}\,\alpha\,\sin\theta\,\cos\phi. \tag{1.10}$$

Fig. 1.

Si la probabilité de transition par unité de temps $W_{\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}}$ ne dépend que de l'angle entre les vecteurs $\boldsymbol{k}$ et $\boldsymbol{k}'$ et non de leurs orientations absolues dans le cristal, autrement dit si $W_{\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}}$ est une fonction de θ uniquement, le temps de relaxation est donné par une intégrale sur la surface d'énergie constante $\epsilon_{\boldsymbol{k}}$. L'expression de $\tau(\boldsymbol{k})$ fait alors intervenir la section efficace de diffusion. La probabilité de transition par unité de temps s'obtient à l'approximation de Born par la règle d'or de Fermi, et on a, puisque le processus de diffusion est élastique,

$$W_{\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}} = \frac{2\pi}{\hbar}\,|\langle \boldsymbol{k}'|V_i|\boldsymbol{k}\rangle|^2\,\delta(\epsilon_{\boldsymbol{k}} - \epsilon_{\boldsymbol{k}'}), \tag{1.11}$$

où V_i désigne le potentiel perturbateur. La section efficace différentielle de diffusion correspondante est, à l'approximation de Born,

$$\sigma(\Omega) = \frac{{m^*}^2 V^2}{4\pi^2\hbar^4}\,|\langle \boldsymbol{k}'|V_i|\boldsymbol{k}\rangle|^2. \tag{1.12}$$

En utilisant l'expression ci-dessus de $\sigma(\Omega)$, on obtient pour la probabilité de transition par unité de temps l'expression :

$$W_{\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}} = \frac{(2\pi)^3}{V^2}\,\frac{\hbar}{m^* k}\,\delta(k - k')\,\sigma(\Omega). \tag{1.13}$$

Le temps de relaxation s'écrit donc, à l'aide de la section efficace différentielle de diffusion,

$$\frac{1}{\tau(k)} = \frac{v}{V}\int \sigma(\Omega)\,(1 - \cos\theta - \operatorname{tg}\alpha\,\sin\theta\,\cos\phi)\,d\Omega, \qquad v = \frac{\hbar k}{m^*}. \tag{1.14}$$

Seul le terme en $1-\cos\theta$ donne une contribution non nulle à l'intégrale. On obtient finalement :

$$\frac{1}{\tau(k)} = \frac{v}{V}\int \sigma(\Omega)\,(1 - \cos\theta)\,d\Omega. \tag{1.15}$$

En réalité, il n'y pas une impureté unique, mais une concentration n_i d'impuretés (n_i est le nombre de centres diffuseurs par unité de volume du cristal). Si les impuretés sont réparties au hasard dans le cristal, le temps de relaxation est donné par[1] :

$$\boxed{\frac{1}{\tau(k)} = n_i v\int \sigma(\Omega)\,(1 - \cos\theta)\,d\Omega.} \tag{1.16}$$

Ce dernier résultat est à rapprocher de la valeur typique du temps de collision dans un gaz classique dilué,

$$\tau \sim \frac{1}{n\sigma_{\text{tot.}}v}, \tag{1.17}$$

[1] Ce résultat s'obtient en effectuant une moyenne sur la position des impuretés, réparties au hasard dans l'échantillon.

où 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.

Nous allons maintenant donner les expressions de $\sigma(\Omega)$ et de $\tau(k)$ dans un semiconducteur et dans un métal.

1.1. Cas des semiconducteurs

• Diffusion par des impuretés ionisées

Si ϵ_d est la constante diélectrique du semiconducteur, et $\pm Ze$ la charge de l'impureté, l'énergie potentielle d'interaction électron-impureté est

$$V(\boldsymbol{r}) = \pm \frac{Ze^2}{\epsilon_d} \frac{1}{r}. \tag{1.18}$$

S'il y a peu de porteurs libres, on peut négliger l'effet d'écran et utiliser pour la section efficace différentielle coulombienne la formule de Rutherford :

$$\sigma(\Omega) = \frac{R^2}{4 \sin^4(\theta/2)}, \qquad R = \frac{Ze^2}{\epsilon_d m^* v^2}. \tag{1.19}$$

R représente physiquement une longueur caractérisant la région où le potentiel de diffusion est actif. La formule (1.19) montre que la diffusion par des impuretés ionisées est très anisotrope. L'intégrale angulaire intervenant dans le calcul du temps de relaxation est

$$\int_0^\pi \frac{1 - \cos\theta}{\sin^4(\theta/2)} \sin\theta\, d\theta. \tag{1.20}$$

Elle diverge à cause des petites valeurs de θ. En fait, la limite $\theta \to 0$ correspond à un paramètre d'impact très grand. Cependant, dans un solide, il n'est pas nécessaire de considérer des paramètres d'impact allant jusqu'à l'infini : il suffit d'en obtenir une limite supérieure. La limite supérieure naturelle du paramètre d'impact est la moitié de la distance typique entre deux impuretés. Si donc n_i est la concentration des impuretés, la distance typique entre deux impuretés est $n_i^{-1/3}$ et la limite supérieure du paramètre d'impact est $r_m = (1/2) n_i^{-1/3}$. À cette valeur supérieure du paramètre d'impact correspond une valeur inférieure $\theta_{\text{min.}}$ de l'angle de déviation θ, que l'on trouve par l'équation suivante :

$$\operatorname{tg} \frac{\theta_{\text{min.}}}{2} = \frac{R}{r_m}. \tag{1.21}$$

On doit donc, pour calculer $\tau(k)$, effectuer l'intégrale :

$$\frac{1}{\tau(k)} = n_i v 2\pi \frac{R^2}{4} \int_{\theta_{\text{min.}}}^\pi \frac{1 - \cos\theta}{\sin^4(\theta/2)} \sin\theta\, d\theta. \tag{1.22}$$

On a :

$$\int_{\theta_{\text{min.}}}^{\pi} \frac{1-\cos\theta}{\sin^4(\theta/2)} \sin\theta\, d\theta = -8 \log \sin \frac{\theta_{\text{min.}}}{2} = 4 \log\left[1 + \operatorname{cotg}^2 \frac{\theta_{\text{min.}}}{2}\right]. \tag{1.23}$$

Il vient finalement :

$$\frac{1}{\tau(k)} = 2\pi n_i R^2 v \log\left[1 + \left(\frac{r_m}{R}\right)^2\right]. \tag{1.24}$$

Ce résultat a été établi par E. Conwell et V. Weisskopf en 1950. Il montre, en revenant à l'expression (1.19) de R, que le temps de relaxation varie comme le cube de la vitesse de l'électron diffusé, soit, en termes d'énergie,

$$\boxed{\tau(\epsilon) = \text{Cste.}\, \epsilon^{3/2}.} \tag{1.25}$$

Le processus de relaxation est donc d'autant plus long que l'énergie ϵ des porteurs de charge est grande.

• Diffusion par des impuretés neutres

Une impureté neutre peut être considérée comme une impureté ionisée très fortement écrantée. L'énergie potentielle d'interaction électron-impureté est donc de la forme

$$V(\boldsymbol{r}) = \pm \frac{Ze^2}{\epsilon_d} \frac{e^{-k_0 r}}{r}, \tag{1.26}$$

où k_0 est l'inverse de la longueur d'écran. La section efficace différentielle correspondante est donnée par

$$\sigma(\Omega) = 4\left(\frac{Ze^2 m^*}{\epsilon_d \hbar^2}\right)^2 \frac{1}{[k_0^2 + K^2]^2}, \tag{1.27}$$

où $\boldsymbol{K} = \boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}'$ représente le changement de vecteur d'onde au cours du processus de diffusion. Celui-ci étant élastique, $|\boldsymbol{k}| = |\boldsymbol{k}'|$, et on a

$$|\boldsymbol{K}| = 2|\boldsymbol{k}|\, \sin(\theta/2). \tag{1.28}$$

La formule (1.27) se réécrit donc sous la forme

$$\sigma(\Omega) = 4\left(\frac{Ze^2 m^*}{\epsilon_d \hbar^2}\right)^2 \frac{1}{[k_0^2 + 4k^2 \sin^2(\theta/2)]^2}. \tag{1.29}$$

Si la vitesse des électrons n'est pas trop grande, on peut négliger k^2 devant k_0^2 dans la formule ci-dessus. La diffusion est alors isotrope ($\sigma(\Omega)$ ne dépend pas de θ). Le temps de relaxation correspondant est simplement donné par

$$\frac{1}{\tau(k)} = n_i v \sigma_{\text{tot.}}, \tag{1.30}$$

où $\sigma_{\text{tot.}}$ est la section efficace totale. Le temps de relaxation varie en raison inverse de la vitesse de l'électron, soit, en termes d'énergie,

$$\boxed{\tau = \text{Cste.}\, \epsilon^{-1/2}.} \tag{1.31}$$

1.2. Cas des métaux

Le potentiel de l'impureté est ici écranté par les électrons de conduction. L'énergie potentielle d'interaction électron-impureté est encore donnée par la formule (1.24), dans laquelle on évalue la longueur d'écran k_0^{-1} en utilisant l'approximation de Thomas-Fermi. On obtient :

$$k_0^2 = \frac{(m^*)^2 4e^2 v_F}{\pi \hbar^3}, \tag{1.32}$$

où v_F désigne la vitesse au niveau de Fermi. La section efficace différentielle correspondante est donnée par

$$\sigma(\Omega) = 4\left(\frac{Ze^2 m^*}{\hbar^2}\right)^2 \frac{1}{[k_0^2 + K^2]^2}. \tag{1.33}$$

Dans l'expression ci-dessus, Z représente ici la différence de valence entre l'ion d'impureté et un ion ordinaire du réseau. En effet, l'ion d'impureté est habillé avec le nombre moyen d'électrons par atome du métal, et donc porte une charge effective Ze. On peut ensuite calculer le temps de relaxation et la contribution correspondante à la résistivité ρ du métal[2]. Pour calculer $\tau(k)$ on doit effectuer l'intégrale

$$\frac{1}{\tau(k)} = n_i v 2\pi \times 4\left(\frac{Ze^2 m^*}{\hbar^2}\right)^2 \int_0^\pi \frac{1-\cos\theta}{[k_0^2 + 4k^2 \sin^2(\theta/2)]^2} \sin\theta\, d\theta. \tag{1.34}$$

Comme la résistivité est donnée par $\rho = m^*/(ne^2\tau(\epsilon_F))$, il suffit de calculer le temps de relaxation au niveau de Fermi. L'expression (1.34) montre alors que la résistivité résiduelle est proportionnelle à Z^2. Compte tenu des contributions éventuelles d'autres types d'impuretés, on obtient pour la résistivité une expression de la forme

$$\rho \sim \alpha + \beta Z^2. \tag{1.35}$$

Cette forme fonctionnelle de la résistivité est connue sous le nom de *règle de Linde*.

En réalité, ce calcul surestime les sections efficaces de diffusion, et donc la résistivité. Le potentiel d'interaction électron-impureté n'est en effet pas suffisamment faible pour que l'approximation de Born soit valable (les fonctions d'onde ne sont pas des ondes planes). Il est nécessaire d'effectuer une analyse plus soignée, en particulier lorsqu'il s'agit d'expliquer la résistivité des alliages métalliques. On utilise alors la *méthode des déphasages* due à J. Friedel (1954).

[2] Cette contribution est appelée *résistivité résiduelle*, car c'est la seule contribution qui subsiste à basse température, lorsque la diffusion par les phonons est devenue négligeable.

2. Diffusion des électrons par les phonons

Nous nous limitons ici à donner quelques résultats concernant le hamiltonien d'interaction électron-phonon, et à obtenir une estimation du temps de relaxation correspondant dans le cas de l'interaction électron-phonon acoustique.

2.1. Le hamiltonien d'interaction électron-phonon

Si l'on désigne par $\boldsymbol{R}_n$ la position instantanée de l'ion n, par $\boldsymbol{R}_n^0$ la position d'équilibre de ce même ion, et par $\boldsymbol{r}_i$ la position de l'électron i, le hamiltonien d'interaction électrons-ions est de la forme

$$H_{\text{int}} = \sum_{i,n} V(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{R}_n). \tag{2.1}$$

Introduisons la transformée de Fourier du potentiel $V(\boldsymbol{r})$,

$$V_{\boldsymbol{q}} = \int e^{-i\boldsymbol{q}.\boldsymbol{r}}\, V(\boldsymbol{r})\, d\boldsymbol{r}. \tag{2.2}$$

On a, inversement,

$$V(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\boldsymbol{q}} e^{i\boldsymbol{q}.\boldsymbol{r}}\, V_{\boldsymbol{q}}. \tag{2.3}$$

On peut écrire :

$$H_{\text{int}} = \frac{1}{V} \sum_{i,n,\boldsymbol{q}} e^{i\boldsymbol{q}.(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{R}_n)}\, V_{\boldsymbol{q}}. \tag{2.4}$$

Introduisons aussi l'opérateur densité électronique au point $\boldsymbol{r}$,

$$n(\boldsymbol{r}) = \sum_i \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_i), \tag{2.5}$$

et sa transformée de Fourier

$$n_{\boldsymbol{q}} = \sum_i e^{-i\boldsymbol{q}.\boldsymbol{r}_i}. \tag{2.6}$$

On peut écrire

$$H_{\text{int}} = \frac{1}{V} \sum_{n,\boldsymbol{q}} n_{-\boldsymbol{q}}\, V_{\boldsymbol{q}}\, e^{-i\boldsymbol{q}.\boldsymbol{R}_n}. \tag{2.7}$$

Posons

$$\boldsymbol{R}_n = \boldsymbol{R}_n^0 + \delta\boldsymbol{R}_n. \tag{2.8}$$

Si les déplacements $\delta\boldsymbol{R}_n$ des ions par rapport à leurs positions d'équilibre restent petits, on peut écrire, de manière approchée,

$$e^{-i\boldsymbol{q}.\delta\boldsymbol{R}_n} \simeq 1 - i\boldsymbol{q}.\delta\boldsymbol{R}_n. \tag{2.9}$$

En ne prenant pas en compte dans le hamiltonien d'interaction le terme correspondant à $\boldsymbol{q} = 0$, il vient :

$$H_{\rm int} = -\frac{i}{V} \sum_{n,\boldsymbol{q}} n_{-\boldsymbol{q}}\, V_{\boldsymbol{q}}\, e^{-i\boldsymbol{q}.\boldsymbol{R}_n^0}\, \boldsymbol{q}.\delta\boldsymbol{R}_n. \tag{2.10}$$

Il est usuel ici d'écrire les déplacements des ions par rapport à leurs positions d'équilibre à l'aide des opérateurs création et annihilation de phonons. On a ainsi :

$$\delta\boldsymbol{R}_n = \frac{1}{\sqrt{NM}} \sum_{\boldsymbol{q}',\lambda} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_\lambda(\boldsymbol{q}')}}\boldsymbol{\epsilon}_\lambda(\boldsymbol{q}')\,(a^\dagger_{-\boldsymbol{q}'} + a_{\boldsymbol{q}'})\, e^{i\boldsymbol{q}'.\boldsymbol{R}_n^0}. \tag{2.11}$$

Dans l'équation ci-dessus, N désigne le nombre d'atomes dans l'échantillon, M la masse de ces atomes, et $\boldsymbol{\epsilon}_\lambda(\boldsymbol{q}')$ représente le vecteur polarisation du mode de phonons considéré. On a la relation

$$\sum_n e^{i(\boldsymbol{q}'-\boldsymbol{q}).\boldsymbol{R}_n^0} = N\delta_{\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}'+\boldsymbol{K}}, \tag{2.12}$$

où $\boldsymbol{K}$ désigne un vecteur du réseau réciproque. Les processus de diffusion pour lesquels $\boldsymbol{K} = 0$ sont appelés *processus normaux*, tandis que ceux pour lesquels $\boldsymbol{K} \neq 0$ sont appelés *processus Umklapp*.

Nous nous limitons ici aux cas des processus normaux ($\boldsymbol{K} = 0$). Les seuls modes à considérer sont alors les modes longitudinaux. On a :

$$H_{\rm int} = \frac{-i}{V} \sqrt{\frac{N}{M}} \sum_{\boldsymbol{q}} n_{-\boldsymbol{q}} V_{\boldsymbol{q}} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{\boldsymbol{q}}}}\, q(a^\dagger_{-\boldsymbol{q}} + a_{\boldsymbol{q}}). \tag{2.13}$$

En introduisant les opérateurs champs électroniques $\psi(\boldsymbol{r})$ et $\psi^\dagger(\boldsymbol{r})$, on peut réécrire la densité électronique $n(\boldsymbol{r})$ sous la forme

$$n(\boldsymbol{r}) = \psi^\dagger(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r}). \tag{2.14}$$

À l'aide des opérateurs création et annihilation électroniques, $\psi(\boldsymbol{r})$ et $\psi^\dagger(\boldsymbol{r})$ s'écrivent :

$$\begin{aligned} \psi^\dagger(\boldsymbol{r}) &= \sum_{\boldsymbol{k}_1} \frac{1}{\sqrt{V}}\, e^{-i\boldsymbol{k}_1.\boldsymbol{r}}\, C^\dagger_{\boldsymbol{k}_1} \\ \psi(\boldsymbol{r}) &= \sum_{\boldsymbol{k}_2} \frac{1}{\sqrt{V}}\, e^{i\boldsymbol{k}_2.\boldsymbol{r}}\, C_{\boldsymbol{k}_2}. \end{aligned} \tag{2.15}$$

Comme

$$n_{-\boldsymbol{q}} = \int \psi^\dagger(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r})e^{i\boldsymbol{q}.\boldsymbol{r}}\, d\boldsymbol{r}, \tag{2.16}$$

on peut écrire

$$n_{-\boldsymbol{q}} = \sum_{\boldsymbol{k}_1,\boldsymbol{k}_2} C^\dagger_{\boldsymbol{k}_1} C_{\boldsymbol{k}_2} \delta_{\boldsymbol{q},\boldsymbol{k}_1-\boldsymbol{k}_2} = \sum_{\boldsymbol{k}} C^\dagger_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}} C_{\boldsymbol{k}}. \tag{2.17}$$

Finalement, on a :

$$\boxed{H_{\text{int}} = -i \sum_{\boldsymbol{q},\boldsymbol{k}} \gamma_{\boldsymbol{q}} (a^\dagger_{-\boldsymbol{q}} + a_{\boldsymbol{q}})\, C^\dagger_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}} C_{\boldsymbol{k}}, \qquad \gamma_{\boldsymbol{q}} = \frac{1}{V} \sqrt{\frac{N\hbar}{2M\omega_{\boldsymbol{q}}}}\, qV_{\boldsymbol{q}}.} \tag{2.18}$$

Notons que H_{int} se présente comme la somme de deux termes : le premier correspond à la création d'un phonon de vecteur d'onde $-\boldsymbol{q}$, le second à l'annihilation d'un phonon de vecteur d'onde $\boldsymbol{q}$.

Lorsque $q \to 0$, $V_{\boldsymbol{q}}$ tend vers une constante. Par exemple, si l'on prend pour potentiel d'interaction électron-ion le potentiel coulombien écranté $e^{-k_0 r}/r$, dont la transformée de Fourier est $1/(q^2 + k_0^2)$, il est clair que $V_{\boldsymbol{q}}$ tend vers $1/k_0^2$ lorsque $q \to 0$. Par suite, pour les modes de phonons acoustiques, comme $\omega_{\boldsymbol{q}} \sim qs$, où s est la vitesse du son, on a

$$\gamma_{\boldsymbol{q}} \sim \sqrt{q}, \qquad q \to 0. \tag{2.19}$$

Cette propriété sera utilisée par la suite.

2.2. Le temps de relaxation

Les collisions des électrons avec les phonons acoustiques de grande longueur d'onde sont quasi-élastiques, ce qui, de la même manière que pour les collisions des électrons sur les impuretés, permet de simplifier le calcul du temps de relaxation. La probabilité de transition par unité de temps entre les états électroniques de vecteur d'onde $\boldsymbol{k}$ et $\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}$ est donnée par la règle d'or de Fermi,

$$\begin{aligned} W_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q},\boldsymbol{k}} = \frac{2\pi}{\hbar} \Big\{ &|\gamma_{\boldsymbol{q}}|^2 \, |\langle N_{-\boldsymbol{q}} + 1 | a^\dagger_{-\boldsymbol{q}} | N_{-\boldsymbol{q}} \rangle|^2 \delta(\epsilon_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}} - \epsilon_{\boldsymbol{k}} + \hbar\omega_{\boldsymbol{q}}) + \\ &|\gamma_{\boldsymbol{q}}|^2 \, |\langle N_{\boldsymbol{q}} - 1 | a_{\boldsymbol{q}} | N_{\boldsymbol{q}} \rangle|^2 \, \delta(\epsilon_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}} - \epsilon_{\boldsymbol{k}} - \hbar\omega_{\boldsymbol{q}}) \Big\}, \end{aligned} \tag{2.20}$$

où $|N_{\boldsymbol{q}}\rangle$ désigne le mode de phonons de vecteur d'onde $\boldsymbol{q}$. Dans l'équation (2.20), le premier terme correspond à la création d'un phonon de vecteur d'onde $-\boldsymbol{q}$ et le second à l'annihilation d'un phonon de vecteur d'onde $\boldsymbol{q}$. Désignons par

$$\overline{N}_{\boldsymbol{q}} = \frac{1}{\exp \dfrac{\hbar\omega_{\boldsymbol{q}}}{k_B T} - 1} \tag{2.21}$$

Fig. 2.

le nombre moyen d'occupation du mode $\boldsymbol{q}$ (et du mode $-\boldsymbol{q}$). Si $\overline{N}_{\boldsymbol{q}} \gg 1$, on peut confondre $\overline{N}_{\boldsymbol{q}} + 1$ et $\overline{N}_{\boldsymbol{q}}$. Comme les collisions sont quasi-élastiques, il vient approximativement, θ désignant l'angle de diffusion (Fig. 2),

$$\frac{1}{\tau(k)} \sim \sum_{\boldsymbol{q}} (1 - \cos\theta) \frac{4\pi}{\hbar} \, |\gamma_{\boldsymbol{q}}|^2 \, \overline{N}_{\boldsymbol{q}} \, \delta(\epsilon_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}} - \epsilon_{\boldsymbol{k}}). \tag{2.22}$$

En tenant compte de ce que $\boldsymbol{k}$ et $\boldsymbol{k} + \boldsymbol{q}$ ont le même module, on vérifie facilement que $1 - \cos\theta = 2\cos^2\alpha$ (Fig. 2). Il vient

$$\frac{1}{\tau(k)} = \frac{4\pi}{\hbar} \, \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^\infty q^2 \, dq \int_0^\pi 2\pi \sin\alpha \, d\alpha \; 2\cos^2\alpha |\gamma_{\boldsymbol{q}}|^2 \, \overline{N}_{\boldsymbol{q}} \, \delta(\epsilon_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}} - \epsilon_{\boldsymbol{k}}), \tag{2.23}$$

soit, en utilisant la relation

$$\delta(\epsilon_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}} - \epsilon_{\boldsymbol{k}}) = \frac{m^*}{kq\hbar^2} \, \delta(\cos\alpha + \frac{q}{2k}), \tag{2.24}$$

$$\frac{1}{\tau(k)} = \frac{4\pi}{\hbar} \, \frac{V}{8\pi^3} \int_0^\infty \frac{2\pi q^2 m^*}{kq\hbar^2} \, dq \int_0^\pi 2\sin\alpha\cos^2\alpha \, |\gamma_{\boldsymbol{q}}|^2 \, \overline{N}_{\boldsymbol{q}} \, \delta(\cos\alpha + \frac{q}{2k}) \, d\alpha. \tag{2.25}$$

On vérifie, en posant $\cos\alpha = u$, que l'intégrale angulaire ne donne une contribution non nulle que si $q/2k < 1$. Il vient alors

$$\frac{1}{\tau(k)} = \frac{4\pi}{\hbar} \, \frac{V}{8\pi^3} \, 2\pi \, \frac{m^*}{\hbar^2 k} \int_0^{2k} 2q|\gamma_{\boldsymbol{q}}|^2 \overline{N}_{\boldsymbol{q}} \, \big(\frac{q}{2k}\big)^2 \, dq, \tag{2.26}$$

soit

$$\frac{1}{\tau(k)} = \frac{m^* V}{2\pi\hbar^3 k^3} \int_0^{2k} q^3 \, |\gamma_{\boldsymbol{q}}|^2 \overline{N}_{\boldsymbol{q}} \, dq. \tag{2.27}$$

En choisissant comme variable d'intégration $x = \hbar\omega_{\boldsymbol{q}}/kT = \hbar sq/kT$, et en posant

$$|\gamma_{\boldsymbol{q}}|^2 = A^2 q, \qquad q \to 0 \tag{2.28}$$

on obtient finalement le temps de relaxation sous la forme

$$\frac{1}{\tau(k)} = \frac{m^* V}{2\pi\hbar^3 k^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar s}\right)^5 A^2 \int_0^{2k\hbar s/k_B T} x^4 \overline{N}(x)\, dx. \tag{2.29}$$

La résistivité des métaux étant gouvernée par le temps de relaxation au niveau de Fermi, il est intéressant de discuter la façon dont ce temps dépend de la température. On distingue principalement deux régimes.

• À basse température ($T \ll \Theta_D$, où Θ_D est la température de Debye), la borne supérieure de l'intégrale dans la formule (2.29) est très supérieure à 1 et on peut étendre l'intégrale jusqu'à l'infini. Elle devient alors une simple intégrale numérique. Toute la dépendance en température du temps de relaxation vient du préfacteur en T^5.

• À haute température ($T \gg \Theta_D$), $\overline{N}(x)$ se comporte comme $1/x$, et l'intégrand comme x^3. L'intégration de x^3 jusqu'à une borne inversement proportionnelle à la température amène un facteur en T^{-4}. Le temps de relaxation varie alors comme $1/T$.

C'est ainsi que l'on distingue dans la résistivité des métaux deux régimes : la résistivité croît d'abord en suivant une loi en T^5 à basse température, connue sous le nom de *loi de Bloch*, puis une loi en T à haute température.

Bibliographie

N.W. Ashcroft et N.D. Mermin, *Solid state physics*, Holt-Saunders, Philadelphia, 1976.

W. Jones et N.H. March, *Theoretical solid-state physics : non-equilibrium and disorder*, Tome 2, Dover Publications, New York, 1973.

P. Kiréev, *La physique des semiconducteurs*, Éditions Mir, Moscou, 1975.

B. Sapoval et C. Hermann, *Physics of semiconductors*, Springer-Verlag, New-York, 1995.

R.A. Smith, *Semiconductors*, Cambridge University Press, Cambridge, 1964.

A.C. Smith, J.F. Janak et R.B. Adler, *Electronic conduction in solids*, McGraw-Hill, New York, 1967.

P.Y. Yu et M. Cardona, *Fundamentals of semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin, 1996.

J.M. Ziman, *Electrons and phonons*, Clarendon Press, Oxford, 1960.

15. Introduction aux fonctions de réponse

3. Fonction de réponse

Nous considérons ici un système physique initialement à l'équilibre thermodynamique, décrit par un hamiltonien H_0 indépendant du temps, et que l'on perturbe par un champ extérieur. Ce champ $a(t)$ est pour le moment supposé homogène, c'est-à-dire spatialement uniforme. La perturbation est décrite par le hamiltonien

$$H_1(t) = -a(t)\, A. \tag{3.1}$$

Le champ extérieur appliqué $a(t)$ est donc couplé à une grandeur conjuguée[3] A, représentée par un opérateur. Par exemple, dans le cas d'une perturbation par

[3] Le mot *conjugué* est utilisé ici au sens de la thermodynamique.

un champ électrique, l'opérateur pertinent est la polarisation ; dans le cas d'une perturbation par un champ magnétique, l'opérateur pertinent est l'aimantation.

De manière générale, dire que l'on cherche à connaître la *réponse* d'une grandeur B au champ $a(t)$ conjugué de la grandeur A signifie que l'on cherche à calculer à chaque instant la modification $\delta\langle B(t)\rangle_a$, due au champ appliqué $a(t')$, de la moyenne de B. Pour simplifier, nous supposons ici que la grandeur B est *centrée*, c'est-à-dire que sa moyenne à l'équilibre thermodynamique est nulle, ce qui permet d'identifier $\delta\langle B(t)\rangle_a$ et $\langle B(t)\rangle_a$. Dans le domaine linéaire, la moyenne hors d'équilibre de B peut alors s'écrire, en toute généralité,

$$\boxed{\langle B(t)\rangle_a = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\chi}_{BA}(t,t')\, a(t')\, dt',} \tag{3.2}$$

où la quantité réelle $\tilde{\chi}_{BA}(t,t')$ est une *fonction de réponse linéaire*. Elle ne dépend que des propriétés du système non perturbé.

Clairement, une modification du champ appliqué à l'instant t' ne peut conduire à une modification de $\langle B(t)\rangle_a$ qu'à des instants $t > t'$, autrement dit, la fonction de réponse $\tilde{\chi}_{BA}(t,t')$ est *causale*[4]. Elle ne peut être non nulle que pour $t > t'$. La borne supérieure effective de l'intégrale de la formule (1.2) est donc t.

Par ailleurs, le système non perturbé étant à l'équilibre et décrit par un hamiltonien indépendant du temps, la fonction de réponse linéaire $\tilde{\chi}_{BA}(t,t')$ ne dépend pas séparément des deux arguments t et t', mais seulement de la différence $t - t'$. La fonction de réponse possède la propriété d'*invariance par translation dans le temps*[5].

Si le champ $a(t)$ est une impulsion en fonction delta, $a(t) = a\,\delta(t)$, on a :

$$\langle B(t)\rangle_a = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\chi}_{BA}(t-t')\, a\,\delta(t')\, dt' = a\,\tilde{\chi}_{BA}(t). \tag{3.3}$$

La fonction de réponse $\tilde{\chi}_{BA}(t)$ représente donc la *réponse impulsionnelle*[6]. Elle est nulle pour $t < 0$.

Pour simplifier l'écriture, nous nous limiterons dans ce chapitre d'introduction à la réponse d'une grandeur A à son champ extérieur conjugué, et nous désignerons par $\tilde{\chi}(t)$ (au lieu de $\tilde{\chi}_{AA}(t)$) la fonction de réponse correspondante.

---

4 Le *principe de causalité* est un principe physique communément admis : l'effet doit être postérieur dans le temps à la cause qui l'a produit.

5 Toutefois, il faut noter que cette propriété disparaît lorsque le système non perturbé n'est pas à l'équilibre thermodynamique. C'est en particulier le cas dans les *verres de spin* et dans les *verres structuraux*, où apparaissent des propriétés de *vieillissement*, qui traduisent la dépendance séparée de la fonction de réponse $\tilde{\chi}_{BA}(t,t')$ par rapport à ses deux arguments t et t'.

6 On l'appelle encore *fonction de Green retardée*.

4. Susceptibilité généralisée

2.1. Réponse à une perturbation par un champ harmonique

Pour un champ appliqué harmonique $a(t) = \Re e(a\, e^{-i\omega t})$, on a

$$\langle A(t)\rangle_a = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\chi}(t-t')\ \Re e(a\, e^{-i\omega t'})\, dt', \tag{4.1}$$

soit encore

$$\langle A(t)\rangle_a = \Re e \left(\int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\chi}(t-t')\, a\, e^{-i\omega t'}\, dt' \right). \tag{4.2}$$

Comme l'argument de la fonction de réponse doit être positif, la borne supérieure dans l'intégrale ci-dessus est en réalité t. Posant $t - t' = \tau$, on obtient :

$$\langle A(t)\rangle_a = \Re e \left(a\, e^{-i\omega t} \int_0^{\infty} \tilde{\chi}(\tau)\, e^{i\omega\tau}\, d\tau \right). \tag{4.3}$$

Il serait assez naturel de poser ici

$$\chi(\omega) = \int_0^{\infty} \tilde{\chi}(t)\, e^{i\omega t}\, dt. \tag{4.4}$$

Néanmoins, cette intégrale peut ne pas converger : dans un tel cas, la quantité $\chi(\omega)$ n'existe pas en tant que fonction, mais en tant que distribution, c'est-à-dire comme limite convenablement définie d'une suite de fonctions. Une telle limite peut par exemple être obtenue en considérant la suite de fonctions

$$\boxed{\chi(\omega + i\epsilon) = \int_0^{\infty} \tilde{\chi}(t)\, e^{i\omega t}\, e^{-\epsilon t}\, dt, \qquad \epsilon > 0,} \tag{4.5}$$

et en faisant tendre ϵ vers zéro. On définit alors la *susceptibilité généralisée* $\chi(\omega)$ par :

$$\boxed{\chi(\omega) = \lim_{\epsilon \to 0^+} \chi(\omega + i\epsilon).} \tag{4.6}$$

La susceptibilité généralisée $\chi(\omega)$ est ainsi la transformée de Fourier – au sens des distributions – de la fonction de réponse $\tilde{\chi}(t)$.

Il est utile ici d'introduire la *transformée de Fourier-Laplace* (ou *transformée de Fourier unilatérale*) de $\tilde{\chi}(t)$, définie par

$$\boxed{\chi(z) = \int_0^{\infty} \tilde{\chi}(t)\, e^{izt}\, dt, \qquad \Im m\, z > 0.} \tag{4.7}$$

Comme t est positif, la fonction $\chi(z)$ définie par l'intégrale ci-dessus est analytique dans le demi-plan complexe supérieur ($\Im m\, z > 0$). Nous reviendrons sur cette propriété d'analyticité par la suite. La susceptibilité généralisée $\chi(\omega)$ est donc la limite de la fonction $\chi(z)$, analytique dans le demi-plan supérieur, lorsque le point d'affixe $z = \omega + i\epsilon$, situé dans ce demi-plan, tend vers l'axe réel.

Revenant au problème d'une perturbation par un champ harmonique, on peut écrire, à partir de la formule (2.3),

$$\langle A(t)\rangle_a = \Re e\left(a\, e^{-i\omega t}\, \chi(\omega)\right). \tag{4.8}$$

Traditionnellement, la partie réelle et la partie imaginaire de la susceptibilité généralisée $\chi(\omega)$ sont désignées respectivement par $\chi'(\omega)$ et $\chi''(\omega)$:

$$\chi(\omega) = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega). \tag{4.9}$$

La réponse à un champ harmonique s'écrit donc sous la forme

$$\langle A(t)\rangle_a = a\,(\chi'(\omega)\cos\omega t + \chi''(\omega)\sin\omega t), \tag{4.10}$$

où $\chi'(\omega)$ représente la *réponse en phase* et $\chi''(\omega)$ la *réponse en quadrature*.

Plus généralement, pour un champ appliqué $a(t)$ de composante de Fourier $a(\omega) = \int a(t)\, e^{i\omega t}\, dt$, le principe de superposition donne une réponse $\langle A(t)\rangle_a$ de composante de Fourier[7] $\langle A(\omega)\rangle_a$, avec

$$\boxed{\langle A(\omega)\rangle_a = \chi(\omega)\, a(\omega).} \tag{4.11}$$

2.2. Représentation spectrale de $\chi(z)$

De la définition (2.6) et de la décomposition (2.9) de $\chi(\omega)$, on déduit :

$$\begin{aligned} \chi'(\omega) &= \lim_{\epsilon\to 0^+} \int_0^\infty \tilde\chi(t)\, \cos\omega t\, e^{-\epsilon t}\, dt, \\ \chi''(\omega) &= \lim_{\epsilon\to 0^+} \int_0^\infty \tilde\chi(t)\, \sin\omega t\, e^{-\epsilon t}\, dt. \end{aligned} \tag{4.12}$$

La partie réelle $\chi'(\omega)$ de la susceptibilité est donc une fonction paire de ω, tandis que sa partie imaginaire $\chi''(\omega)$ est une fonction impaire ; $\chi'(\omega)$ est la transformée de Fourier de la partie paire $\tilde\chi_p(t) = \frac{1}{2}[\tilde\chi(t) + \tilde\chi(-t)]$ de la fonction de réponse

[7] Pour simplifier, nous gardons la même notation pour le champ $a(t)$ et pour sa transformée de Fourier $a(\omega)$, ainsi que pour l'opérateur $A(t)$ et pour sa transformée de Fourier $A(\omega)$.

$\tilde{\chi}(t)$, tandis que $i\chi''(\omega)$ est la transformée de Fourier de la partie impaire $\tilde{\chi}_i(t) = \frac{1}{2}[\tilde{\chi}(t) - \tilde{\chi}(-t)]$.
Autrement dit, en particulier, posant $\tilde{\chi}_i(t) = i\tilde{\chi}''(t)$, on a :

$$\begin{aligned} \tilde{\chi}''(t) &= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \chi''(\omega)\, e^{-i\omega t}\, d\omega, \\ \chi''(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\chi}''(t)\, e^{i\omega t}\, dt. \end{aligned} \tag{4.13}$$

On peut choisir de représenter $\tilde{\chi}(t)$ à l'aide de sa partie impaire $\tilde{\chi}_i(t)$, en écrivant

$$\tilde{\chi}(t) = 2\theta(t)\, \tilde{\chi}_i(t) = 2i\theta(t)\, \tilde{\chi}''(t), \tag{4.14}$$

où $\theta(t)$ désigne la fonction de Heaviside, définie par

$$\theta(t) = \begin{cases} 0, & t < 0, \\ 1, & t > 0. \end{cases} \tag{4.15}$$

Revenant alors à la définition (2.7) de $\chi(z)$ (donc pour $\Im m\, z > 0$), on peut écrire

$$\chi(z) = 2i \int_0^{\infty} dt\, e^{izt} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi}\, \chi''(\omega)\, e^{-i\omega t}. \tag{4.16}$$

L'intégration sur t est immédiate, et on obtient la *représentation spectrale* de $\chi(z)$:

$$\boxed{\chi(z) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''(\omega)}{\omega - z}\, d\omega.} \tag{4.17}$$

Cette représentation spectrale fait apparaître clairement que la fonction $\chi(z)$ définie par la formule (2.7) n'a de singularités que sur l'axe réel. Il en découle que c'est une fonction analytique de z dans le demi-plan complexe supérieur[8].

5. Relations de Kramers-Kronig

Ces relations, établies en 1927 par H. Kramers et R. Kronig, sont valables pour toute susceptibilité généralisée $\chi(\omega)$. Elles reposent sur le fait que la fonction de réponse correspondante $\tilde{\chi}(t)$ est une fonction causale, et que, par conséquent, sa transformée de Fourier-Laplace $\chi(z)$ est une fonction analytique dans le demi-plan

[8] Nous verrons au chapitre 18 que la représentation spectrale (2.17) de $\chi(z)$ peut être étendue à tout point d'affixe z situé en dehors de l'axe réel. En revanche, il n'en est pas de même de la définition (2.7).

complexe supérieur. Cette propriété d'analyticité découle de la seule causalité et ne dépend pas de la forme exacte de $\tilde{\chi}(t)$.

Dans beaucoup de cas physiques intéressants, $\chi(z)$ tend vers zéro lorsque z tend vers l'infini[9]. De manière générale, les propriétés de décroissance à l'infini de $\chi(z)$ sont reliées aux propriétés de dérivabilité à l'origine de la fonction de réponse $\tilde{\chi}(t)$.

Pour démontrer les relations de Kramers-Kronig, on peut considérer l'intégrale

$$I = \oint_{\Gamma} \frac{\chi(z)}{z-\omega}\, dz, \tag{5.1}$$

où ω est une fréquence angulaire réelle, et Γ le contour semi-circulaire représenté sur la Fig. 1. Le contour d'intégration contourne par un demi-cercle de rayon ϵ le pôle situé en ω sur l'axe réel. Il est fermé par un demi-cercle de grand rayon R, que l'on fera tendre ultérieurement vers l'infini. Comme la fonction $\chi(z)$ est analytique dans le demi-plan supérieur, l'intégrale (3.1) est nulle d'après le théorème de Cauchy.

Fig.1. Contour d'intégration Γ

La fonction $\chi(z)$ tendant vers zéro lorsque z tend vers l'infini, la contribution du demi-cercle de rayon R s'annule dans la limite $R \to \infty$. Il vient alors, en détaillant les autres contributions à l'intégrale I,

$$\int_{-\infty}^{\omega-\varepsilon} \frac{\chi(\omega')}{\omega'-\omega}\, d\omega' + \int_{\omega+\epsilon}^{\infty} \frac{\chi(\omega')}{\omega'-\omega}\, d\omega' + \int_{\pi}^{0} i\chi(\omega+\epsilon e^{i\theta})\, d\theta = 0. \tag{5.2}$$

Dans la limite $\epsilon \to 0$, cette dernière intégrale tend vers $-i\pi\chi(\omega)$. On obtient ainsi la relation

$$\chi(\omega) = -\frac{i}{\pi}\,\mathrm{vp}\int_{\infty}^{\infty} \frac{\chi(\omega')}{\omega'-\omega}\, d\omega', \tag{5.3}$$

[9] Par exemple, dans le cas d'un oscillateur amorti par frottement visqueux, la susceptibilité généralisée décroît comme $1/z^2$ lorsque z tend vers l'infini.

soit, en écrivant séparément l'égalité des parties réelle et imaginaire,

$$\boxed{\begin{aligned} \chi'(\omega) &= \frac{1}{\pi}\,\mathrm{vp}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\chi''(\omega')}{\omega'-\omega}\,d\omega', \\ \chi''(\omega) &= -\frac{1}{\pi}\,\mathrm{vp}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\chi'(\omega')}{\omega'-\omega}\,d\omega', \end{aligned}} \tag{5.4}$$

où le symbole vp désigne la valeur principale de Cauchy. Les relations (3.4) sont appelées les *relations de Kramers-Kronig*. Elles sont une conséquence directe du principe de causalité. Les parties réelle et imaginaire de la susceptibilité généralisée $\chi(\omega)$ ne sont pas indépendantes l'une de l'autre, mais liées par une transformation intégrale : $\chi''(\omega)$ est la *transformée de Hilbert* de $\chi'(\omega)$, et $\chi'(\omega)$ est la *transformée de Hilbert inverse*[10] de $\chi''(\omega)$.

La connaissance, soit de $\chi'(\omega)$, soit de $\chi''(\omega)$, suffit donc à déterminer complètement la susceptibilité généralisée. Souvent, il est plus facile de mesurer $\chi''(\omega)$ – par exemple par une mesure d'absorption – que $\chi'(\omega)$. Si les mesures de $\chi''(\omega)$ sont effectuées sur un domaine de fréquences angulaires suffisamment grand, les relations de Kramers-Kronig permettent d'en déduire $\chi'(\omega)$.

Notons enfin que les relations de Kramers-Kronig doivent être légèrement modifiées si $\chi(z)$ ne tend pas vers zéro lorsque z tend vers l'infini[11].

6. Dissipation

Dans un régime harmonique stationnaire à la fréquence angulaire ω, où le champ appliqué est $a(t) = a\,\cos\omega t$, la puissance absorbée par le système est

$$\frac{dW}{dt} = a(t)\,\frac{d\langle A(t)\rangle_a}{dt}, \tag{6.1}$$

où la réponse $\langle A(t)\rangle_a$ au champ harmonique est donnée par la formule (2.10). La puissance absorbée est donc :

$$\frac{dW}{dt} = a(t)\,\frac{d\langle A(t)\rangle_a}{dt} = a^2\cos\omega t(-\omega\chi'(\omega)\sin\omega t + \omega\chi''(\omega)\cos\omega t). \tag{6.2}$$

En moyenne sur une période, la puissance absorbée est donnée par

$$\boxed{\overline{\frac{dW}{dt}} = \frac{1}{2}\,a^2\omega\,\chi''(\omega).} \tag{6.3}$$

[10] Transformation de Hilbert et transformation de Hilbert inverse sont identiques au signe près.

[11] Un exemple de comportement de ce type apparaît dans la relaxation diélectrique, qui sera étudiée au chapitre 20.

Le taux d'absorption d'énergie dans le système est donc relié à la *partie imaginaire* de la susceptibilité généralisée. L'énergie que le système absorbe est finalement *dissipée*, c'est-à-dire donnée de manière irréversible aux degrés de liberté incohérents avec lesquels le système est en contact. Pour cette raison, la partie imaginaire $\chi''(\omega)$ de la susceptibilité généralisée est quelquefois appelée *dissipation*.

À l'équilibre thermodynamique, la dissipation de puissance est positive, de sorte que la quantité $\omega\chi''(\omega)$ est positive, en accord avec le fait que $\chi''(\omega)$ est une fonction impaire de ω.

7. Généralisation aux phénomènes non uniformes

5.1. Fonction de réponse

Nous considérons toujours ici un système physique à l'équilibre thermodynamique, décrit par un hamiltonien H_0 indépendant du temps. Ce système est perturbé par un champ non homogène (c'est-à-dire non uniforme spatialement) $a(\boldsymbol{r}, t)$. La perturbation est décrite par le hamiltonien

$$H_1(t) = -\int d\boldsymbol{r}\, a(\boldsymbol{r}, t)\, A(\boldsymbol{r}). \tag{7.1}$$

Le champ extérieur appliqué non uniforme (c'est-à-dire dépendant du point $\boldsymbol{r}$ de l'espace) $a(\boldsymbol{r}, t)$ est couplé à un opérateur $A(\boldsymbol{r})$ dépendant lui-même du point $\boldsymbol{r}$ de l'espace. Prenons l'exemple d'un système électronique, de densité de charges au point $\boldsymbol{r}$ définie par l'opérateur $\rho(\boldsymbol{r}) = e\sum_i \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_i)$, où e désigne la charge de l'électron, et les $\boldsymbol{r}_i$ les opérateurs position des différents électrons. Dans le cas d'une perturbation de ce système par un champ électrique non uniforme, $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, t) = -\boldsymbol{\nabla}\phi(\boldsymbol{r}, t)$, le hamiltonien de perturbation est $H_1(t) = \int d\boldsymbol{r}\, \phi(\boldsymbol{r}, t)\, \rho(\boldsymbol{r})$. L'opérateur qui se couple au potentiel $\phi(\boldsymbol{r}, t)$ est la densité de charges $\rho(\boldsymbol{r})$ au point $\boldsymbol{r}$.

Dans un tel cas, chercher à connaître la réponse de la grandeur $B(\boldsymbol{r})$ au champ $a(\boldsymbol{r}, t)$ signifie que l'on cherche à calculer la modification $\delta\langle B(\boldsymbol{r}, t)\rangle_a$, due au champ appliqué $a(\boldsymbol{r}', t')$, de la moyenne de $B(\boldsymbol{r})$. Nous supposons comme précédemment que la grandeur $B(\boldsymbol{r})$ est centrée. Dans le domaine linéaire, la moyenne hors d'équilibre de $B(\boldsymbol{r})$ peut alors s'écrire, de manière générale,

$$\boxed{\langle B(\boldsymbol{r}, t)\rangle_a = \int d\boldsymbol{r}' \int_{-\infty}^{\infty} dt'\, \tilde{\chi}_{BA}(\boldsymbol{r}, t; \boldsymbol{r}', t')\, a(\boldsymbol{r}', t'),} \tag{7.2}$$

où la quantité réelle $\tilde{\chi}_{BA}(\boldsymbol{r}, t; \boldsymbol{r}'; t')$ est une fonction de réponse linéaire. La formule (5.2) représente simplement l'extension aux phénomènes non uniformes de la relation (1.2). L'intégration spatiale s'effectue sur tout le volume du système.

La fonction de réponse $\tilde{\chi}_{BA}(\boldsymbol{r}, t; \boldsymbol{r}', t')$ est causale, autrement dit, elle n'est non nulle que pour $t > t'$. La borne supérieure effective de l'intégrale sur t' dans la formule (5.2) est donc t. Le système non perturbé étant supposé à l'équilibre, la fonction de réponse $\tilde{\chi}_{BA}(\boldsymbol{r},t;\boldsymbol{r}',t')$ ne dépend pas séparément des deux arguments t et t', mais seulement de la différence $t-t'$. Si le système non perturbé est invariant par translation dans l'espace, la fonction de réponse $\tilde{\chi}_{BA}(\boldsymbol{r},t;\boldsymbol{r}',t')$ ne dépend pas séparément des deux arguments $\boldsymbol{r}$ et $\boldsymbol{r}'$, mais seulement de la différence $\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'$.

Comme dans le cas uniforme, nous nous limiterons dans ce chapitre à la réponse d'une grandeur à son champ extérieur conjugué, en désignant simplement par $\tilde{\chi}(\boldsymbol{r},t)$ la fonction de réponse correspondante.

5.2. Susceptibilité généralisée

Pour un champ appliqué de vecteur d'onde $\boldsymbol{q}$ et de fréquence angulaire ω, $a(\boldsymbol{r},t) = \Re e(a\, e^{i(\boldsymbol{q}.\boldsymbol{r}-\omega t)})$, on a

$$\langle A(\boldsymbol{r},t)\rangle_a = \int d\boldsymbol{r}' \int_{-\infty}^{\infty} dt'\, \tilde{\chi}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}',t-t')\, \Re e(a\, e^{i(\boldsymbol{q}.\boldsymbol{r}'-\omega t')}), \tag{7.3}$$

soit encore

$$\langle A(\boldsymbol{r},t)\rangle_a = \Re e\left(\int d\boldsymbol{r}' \int_{-\infty}^{\infty} dt'\, \tilde{\chi}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}',t-t')\, a\, e^{i(\boldsymbol{q}.\boldsymbol{r}'-\omega t')}\right). \tag{7.4}$$

Posant $t-t'=\tau$ et $\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'=\boldsymbol{\rho}$, on obtient :

$$\langle A(\boldsymbol{r},t)\rangle_a = \Re e\left(a\, e^{i(\boldsymbol{q}.\boldsymbol{r}-\omega t)} \int d\boldsymbol{\rho}\, e^{-i\boldsymbol{q}.\boldsymbol{\rho}} \int_0^{\infty} \tilde{\chi}(\boldsymbol{\rho},\tau)\, e^{i\omega\tau}\, d\tau\right). \tag{7.5}$$

On introduit ici la transformée de Fourier spatiale et temporelle[12] de la fonction de réponse $\tilde{\chi}(\boldsymbol{r},t)$. C'est la susceptibilité généralisée $\chi(\boldsymbol{q},\omega)$, définie par

$$\chi(\boldsymbol{q},\omega) = \int d\boldsymbol{r}\, e^{-i\boldsymbol{q}.\boldsymbol{r}} \lim_{\epsilon\to 0^+} \int_0^{\infty} \tilde{\chi}(\boldsymbol{r},t)\, e^{i\omega t}\, e^{-\epsilon t}\, dt. \tag{7.6}$$

La réponse à un champ de vecteur d'onde $\boldsymbol{q}$ et de fréquence angulaire ω s'écrit donc :

$$\langle A(\boldsymbol{r},t)\rangle_a = \Re e\left(a\, e^{i(\boldsymbol{q}.\boldsymbol{r}-\omega t)}\, \chi(\boldsymbol{q},\omega)\right). \tag{7.7}$$

Plus généralement, pour un champ appliqué $a(\boldsymbol{r},t)$ de composante de Fourier $a(\boldsymbol{q},\omega) = \int d\boldsymbol{r} \int dt\, a(\boldsymbol{r},t)\, e^{-i(\boldsymbol{q}.\boldsymbol{r}-\omega t)}$, le principe de superposition donne une réponse $\langle A(\boldsymbol{r},t)\rangle_a$ de composante de Fourier $\langle A(\boldsymbol{q},\omega)\rangle_a$, avec

$$\boxed{\langle A(\boldsymbol{q},\omega)\rangle_a = \chi(\boldsymbol{q},\omega)\, a(\boldsymbol{q},\omega).} \tag{7.8}$$

[12] À cause du principe de causalité, les variables de temps et d'espace ne jouent absolument pas des rôles équivalents en ce qui concerne la fonction de réponse. La transformée de Fourier spatiale de la fonction de réponse est une vraie transformée de Fourier, tandis que la transformée "de Fourier" temporelle est en fait une transformée de Fourier unilatérale (ou transformée de Fourier-Laplace).

À vecteur d'onde $\boldsymbol{q}$ donné, l'analyse de la susceptibilité généralisée $\chi(\boldsymbol{q},\omega)$ s'effectue le long des mêmes lignes que celle de $\chi(\omega)$. On peut par exemple, en utilisant des notations généralisant de manière évidente celles introduites pour l'étude de $\chi(\omega)$, écrire la représentation spectrale[13]

$$\boxed{\chi(\boldsymbol{q},z)=\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\chi''(\boldsymbol{q},\omega)}{\omega-z}\,d\omega,} \tag{7.9}$$

ainsi que des relations de Kramers-Kronig entre $\chi'(\boldsymbol{q},\omega)$ et $\chi''(\boldsymbol{q},\omega)$, généralisant les formules (3.4).

8. Exemple : polarisation d'un système atomique perturbé par un champ électrique

Nous allons présenter ici un exemple simple, dans lequel la fonction de réponse et la susceptibilité généralisée correspondante peuvent se calculer directement. Il s'agit du moment dipolaire induit par une onde électromagnétique dans un système atomique. Le traitement sera *semi-classique* : le système atomique est quantifié, et le champ électromagnétique est traité comme une grandeur classique.

On considère donc un système atomique avec un niveau fondamental d'énergie ϵ_0 et des niveaux excités d'énergie ϵ_n. Pour simplifier le calcul, ces niveaux sont supposés non dégénérés. Il leur correspond donc respectivement des états propres $|\phi_0\rangle$ 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[14] de fréquence angulaire ω. Sous l'effet de cette excitation, il apparaît sur l'atome un moment dipolaire électrique oscillant à la fréquence angulaire ω et proportionnel au champ électrique de l'onde lorsque celui-ci est faible : c'est le domaine de la réponse linéaire.

La perturbation de l'atome par le champ électrique de l'onde, spatialement uniforme et dépendant du temps, est décrite par le hamiltonien dipolaire électrique

$$H_1(t)=-eE(t)x, \tag{8.1}$$

où e désigne la charge de l'électron, $E(t)$, supposé parallèle à l'axe Ox, le champ électrique appliqué, et x, la composante sur l'axe Ox de l'opérateur position de l'électron. Le hamiltonien total de l'électron est donc de la forme

$$H(t)=H_0-eE(t)x, \tag{8.2}$$

---

[13] Comme dans le cas uniforme, cette représentation spectrale, introduite ici pour $\Im m\, z>0$, peut être étendue à tout point d'affixe z situé en dehors de l'axe réel.

[14] La fréquence angulaire ω ne coïncide avec aucune des fréquences angulaires de Bohr $\omega_{n0}=(\epsilon_n-\epsilon_0)/\hbar$ associées aux transitions partant de $|\phi_0\rangle$.

où H_0, indépendant du temps, désigne le hamiltonien électronique non perturbé.

On cherche à calculer la moyenne[15] du moment dipolaire induit, définie par

$$\langle P(t)\rangle = e\,\langle\psi(t)|x|\psi(t)\rangle, \tag{8.3}$$

où $|\psi(t)\rangle$ représente l'état du système à l'instant t. Dans le domaine linéaire, on écrit

$$\langle P(t)\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\chi}(t-t')\,E(t')\,dt', \tag{8.4}$$

où $\tilde{\chi}(t)$ est la fonction de réponse linéaire du système atomique.

6.1. Fonction de réponse du système atomique

Pour calculer la fonction de réponse $\tilde{\chi}(t)$ (ou réponse impulsionnelle), nous allons prendre pour champ appliqué une impulsion en fonction delta, $E(t) = E_0\,\delta(t)$. On suppose que, avant l'application du champ, l'atome se trouve dans son état fondamental $|\phi_0\rangle$. On a alors

$$|\psi(t) = e^{-i\epsilon_0 t/\hbar}\,|\phi_0\rangle, \qquad t<0, \tag{8.5}$$

soit, pour $t = 0^-$,

$$|\psi(t=0^-)\rangle = |\phi_0\rangle. \tag{8.6}$$

L'impulsion de champ électrique qui se produit à l'instant $t = 0$ provoque une discontinuité de l'état du système, que l'on peut obtenir en intégrant par rapport au temps l'équation de Schrödinger

$$i\hbar\,\frac{d|\psi(t)\rangle}{dt} = (H_0 - eE_0\,\delta(t)\,x)\,|\psi(t)\rangle \tag{8.7}$$

entre les instants $t = 0^-$ et $t = 0^+$. Il vient ainsi :

$$i\hbar\,\big(|\psi(t=0^+)\rangle - |\psi(t=0^-)\rangle\big) = -eE_0 x \int_{t=0^-}^{t=0^+} \delta(t)\,|\psi(t)\rangle\,dt. \tag{8.8}$$

Au premier ordre en perturbations, $|\psi(t)\rangle$ doit être remplacé par $|\phi_0\rangle$ dans le membre de droite de l'équation (6.8). On obtient après intégration, compte tenu de la condition aux limites (6.6),

$$i\hbar\,\big[|\psi(t=0^+) - |\phi_0\rangle\big] = -eE_0 x\,|\phi_0\rangle. \tag{8.9}$$

[15] Il s'agit bien entendu ici de la moyenne hors d'équilibre de $P(t)$, c'est-à-dire de l'analogue de la quantité notée $\langle B(t)\rangle_a$ au début de ce chapitre. Comme il n'y a pas ici d'ambiguïté, nous désignerons simplement cette moyenne par $\langle P(t)\rangle$.

Le système contenant des niveaux non dégénérés ϵ_n, associés à des états $|\phi_n\rangle$, on obtient, en introduisant la relation de fermeture $\sum_n |\phi_n\rangle\langle\phi_n| = 1$,

$$|\psi(t = 0^+)\rangle = |\phi_0\rangle - \frac{e}{i\hbar} E_0 \sum_n |\phi_n\rangle\langle\phi_n|x|\phi_0\rangle. \tag{8.10}$$

L'état du système atomique à un instant $t > 0$ est donc

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i\epsilon_0 t/\hbar} |\phi_0\rangle - \frac{e}{i\hbar} E_0 \sum_n e^{-i\epsilon_n t/\hbar} |\phi_n\rangle\langle\phi_n|x|\phi_0\rangle. \tag{8.11}$$

Le moment dipolaire électrique induit moyen $\langle P(t)\rangle = e \langle\psi(t)|x|\psi(t)\rangle$ se calcule alors à l'aide du vecteur d'état $|\psi(t)\rangle$ donné par l'équation (6.11). Comme, par symétrie, $\langle\phi_0|x|\phi_0\rangle = 0$, on a, au premier ordre en perturbations, et pour $t > 0$,

$$\langle P(t)\rangle = \frac{2e^2 E_0}{\hbar} \sum_n |\langle\phi_0|x|\phi_n\rangle|^2 \sin\omega_{n0} t. \tag{8.12}$$

La fonction de réponse du système est donc

$$\boxed{\tilde{\chi}(t) = \theta(t) \frac{2e^2}{\hbar} \sum_n |\langle\phi_0|x|\phi_n\rangle|^2 \sin\omega_{n0} t.} \tag{8.13}$$

6.2. Susceptibilité généralisée

Pour un champ appliqué harmonique, $E(t) = \Re e(E_0\, e^{-i\omega t})$, la réponse de la polarisation s'écrit

$$\langle P(t)\rangle = \Re e\left(E_0\, e^{-i\omega t}\, \chi(\omega)\right), \tag{8.14}$$

où

$$\chi(\omega) = \lim_{\epsilon\to 0^+} \chi(\omega + i\epsilon), \tag{8.15}$$

avec

$$\chi(\omega + i\epsilon) = \frac{2e^2}{\hbar} \sum_n |\langle\phi_0|x|\phi_n\rangle|^2 \int_0^\infty \sin\omega_{n0} t\, e^{i\omega t}\, e^{-\epsilon t}\, dt. \tag{8.16}$$

L'intégration ci-dessus s'effectue facilement et il vient :

$$\chi(\omega + i\epsilon) = \frac{e^2}{\hbar} \sum_n |\langle\phi_0|x|\phi_n\rangle|^2 \left[-\frac{1}{\omega - \omega_{n0} + i\epsilon} + \frac{1}{\omega + \omega_{n0} + i\epsilon}\right]. \tag{8.17}$$

Les parties réelle et imaginaire de la susceptibilité généralisée sont données par[16] :

$$\boxed{\begin{aligned}\chi'(\omega) &= \frac{e^2}{\hbar}\sum_n |\langle\phi_0|x|\phi_n\rangle|^2\left[-\mathrm{vp}\,\frac{1}{\omega-\omega_{n0}}+\mathrm{vp}\,\frac{1}{\omega+\omega_{n0}}\right],\\ \chi''(\omega) &= \frac{\pi e^2}{\hbar}\sum_n |\langle\phi_0|x|\phi_n\rangle|^2\left[\delta(\omega-\omega_{n0})-\delta(\omega+\omega_{n0})\right].\end{aligned}} \tag{8.18}$$

Notons qu'il est aisé de vérifier dans ce cas particulier les relations de Kramers-Kronig (formules (3.4)).

6.3. Comparaison avec le modèle de l'électron élastiquement lié

Dans ce modèle, complètement classique, le mouvement de l'électron est décrit comme celui d'une particule chargée liée. Ce modèle a joué historiquement un rôle très important dans l'étude des propriétés optiques des milieux matériels.

L'électron élastiquement lié est soumis à une force de rappel vers le point O, proportionnelle à son déplacement, ainsi qu'au champ électrique de l'onde. Son équation de mouvement est celle d'un oscillateur harmonique en présence d'une force extérieure dépendant du temps :

$$m\ddot{x}+m\omega_0^2 x = eE(t). \tag{8.19}$$

Si $E(t)$ est le champ électrique d'une onde de fréquence angulaire ω, l'équation (6.19) peut se réécrire sous la forme

$$m\ddot{x}+m\omega_0^2 x = e\,\Re e(E_0\,e^{-i\omega t}). \tag{8.20}$$

Si l'on pose $x(t)=\Re e(x_0\,e^{-i\omega t})$, on obtient

$$x_0 = \frac{eE_0}{m}\,\frac{1}{-\omega^2+\omega_0^2}. \tag{8.21}$$

La susceptibilité $\chi_{\mathrm{cl.}}(\omega)$ de ce modèle est définie par

$$ex_0 = \chi_{\mathrm{cl.}}(\omega)\,E_0. \tag{8.22}$$

[16] Pour les obtenir, on utilise la relation

$$\lim_{\epsilon\to 0^+}\frac{1}{x+i\epsilon}=\mathrm{vp}\,\frac{1}{x}-i\pi\delta(x),$$

où le symbole vp désigne la valeur principale de Cauchy.

Pour obtenir $\chi_{\text{cl.}}(\omega)$, on calcule tout d'abord $\chi_{\text{cl.}}(\omega+i\epsilon)$, et on fait tendre ensuite ϵ vers 0^+. On obtient tout d'abord, à l'ordre le plus bas en ϵ,

$$\chi_{\text{cl.}}(\omega+i\epsilon) = \frac{e^2}{m}\frac{1}{-\omega^2+\omega_0^2-2i\epsilon\omega}, \tag{8.23}$$

qui n'est autre que la susceptibilité généralisée d'un oscillateur amorti par frottement visqueux, avec une constante d'amortissement $\gamma \equiv 2\epsilon$. Dans la limite $\epsilon \to 0^+$, on obtient

$$\begin{aligned} \chi'_{\text{cl.}}(\omega) &= \frac{e^2}{2m\omega_0}\left[-\text{vp}\,\frac{1}{\omega-\omega_0}+\text{vp}\,\frac{1}{\omega+\omega_0}\right], \\ \chi''_{\text{cl.}}(\omega) &= \frac{\pi e^2}{2m\omega_0}\left[\delta(\omega-\omega_0)-\delta(\omega+\omega_0)\right]. \end{aligned} \tag{8.24}$$

Ce résultat est directement comparable au résultat semi-classique (6.18), écrit pour le cas particulier d'un système à deux niveaux ϵ_0 et ϵ_1, à condition d'identifier ω_0 et $\omega_{10} = (\epsilon_1-\epsilon_0)/\hbar$. Plus précisément, on peut écrire

$$\chi(\omega) \equiv f_{10}\,\chi_{\text{cl.}}(\omega)_{[\omega_0\to\omega_{10}]}, \tag{8.25}$$

avec, par définition,

$$f_{10} = \frac{2m\omega_{10}}{\hbar}\,|\langle\phi_0|x|\phi_1\rangle|^2. \tag{8.26}$$

La quantité f_{10} est un nombre réel sans dimensions, caractéristique de la transition $|\phi_0\rangle \to |\phi_1\rangle$, et appelé *force d'oscillateur* de cette transition.

Plus généralement, pour un système à plusieurs niveaux, on peut introduire la force d'oscillateur associée à la transition $|\phi_0\rangle \to |\phi_n\rangle$, définie par

$$f_{n0} = \frac{2m\omega_{n0}}{\hbar}\,|\langle\phi_0|x|\phi_n\rangle|^2. \tag{8.27}$$

Pour un hamiltonien atomique de la forme $H_0 = (p^2/2m)+V(r)$, où $\boldsymbol{r}$ et $\boldsymbol{p}$ sont les opérateurs position et impulsion de l'électron, il est possible de démontrer la *règle de somme* des forces d'oscillateur, dite aussi *règle de somme de Thomas-Reiche-Kuhn* :

$$\sum_n f_{n0} = 1. \tag{8.28}$$

On vérifie facilement que

$$\begin{aligned} \chi'(\omega) &\equiv \sum_n f_{n0}\,\chi'_{\text{cl.}}(\omega)_{[\omega_0\to\omega_{n0}]}, \\ \chi''(\omega) &\equiv \sum_n f_{n0}\,\chi''_{\text{cl.}}(\omega)_{[\omega_0\to\omega_{n0}]}, \end{aligned} \tag{8.29}$$

et donc que

$$\chi(\omega) \equiv \sum_n f_{n0}\,\chi_{\text{cl.}}(\omega)_{[\omega_0\to\omega_{n0}]}. \tag{8.30}$$

La force d'oscillateur f_{n0} représente donc la proportion d'oscillateurs ayant la fréquence angulaire ω_{n0}.

Le calcul semi-classique permet ainsi, pour une onde non résonnante, de justifier le modèle classique de l'électron élastiquement lié. Il donne les fréquences des divers oscillateurs, ainsi que les proportions d'oscillateurs ayant une fréquence donnée.

Bibliographie

P.M. Chaikin et T.C. Lubensky, *Principles of condensed matter physics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.

C. Cohen-Tannoudji, B. Diu et F. Laloë, *Mécanique quantique*, Tome 2, Hermann, Paris, 1993.

C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, Septième édition, Wiley, New York, 1996.

R. Kubo, M. Toda et N. Hashitsume, *Statistical physics II : nonequilibrium statistical mechanics*, Seconde édition, Springer-Verlag, Berlin, 1991.

L. Landau et E. Lifchitz, *Électrodynamique des milieux continus*, Seconde édition, Éditions Mir, Moscou, 1990.

P.C. Martin, *Measurements and correlation functions*, Cours des Houches 1967, Gordon and Breach, New-York, 1968.

16. Introduction aux fonctions de corrélation

1. Fonctions de corrélation à l'équilibre thermodynamique

Les propriétés dynamiques des systèmes physiques en équilibre thermodynamique s'expriment à l'aide de *fonctions de corrélation* à l'équilibre, qui sont les quantités appropriées à l'interprétation des données de plusieurs techniques expérimentales importantes pour l'étude de la matière condensée. Certaines de ces techniques mettent en œuvre des méthodes de résonance, par exemple la résonance magnétique nucléaire (RMN), la résonance paramagnétique électronique (RPE), ou la spectroscopie Mössbauer. D'autres font appel à la diffusion inélastique de rayonnements tels que les ondes acoustiques, la lumière, les rayons X, ou de particules neutres ou chargées comme les neutrons, les électrons ….

1.1. Définition

À chaque grandeur physique du système considéré est associée une observable $A(\boldsymbol{r})$ pouvant dépendre du point $\boldsymbol{r}$ de l'espace. Un exemple d'une telle observable est la densité de particules

$$n(\boldsymbol{r}) = \sum_i \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_i), \tag{1.1}$$

où les $\boldsymbol{r}_i$ sont les opérateurs position des différentes particules du système.

En mécanique classique, une observable, ou variable dynamique, est une fonction des coordonnées et des impulsions généralisées. Son évolution temporelle découle de celle de ces grandeurs, qui suivent les équations de Hamilton.

En mécanique quantique, on associe à une observable un opérateur hermitique $A(\boldsymbol{r})$. En représentation de Heisenberg, on introduit l'opérateur $A(\boldsymbol{r}, t)$, défini par

$$A(\boldsymbol{r}, t) = e^{iH_0 t/\hbar} A(\boldsymbol{r}) e^{-iH_0 t/\hbar}, \tag{1.2}$$

où H_0 est le hamiltonien, indépendant du temps, du système à l'équilibre thermodynamique. L'équation d'évolution de $A(\boldsymbol{r}, t)$ est l'équation de Heisenberg

$$i\hbar \frac{dA(\boldsymbol{r}, t)}{dt} = [A(\boldsymbol{r}, t), H_0]. \tag{1.3}$$

La *fonction de corrélation* de deux opérateurs $A_i(\boldsymbol{r},t)$ et $A_j(\boldsymbol{r}',t')$ peut être définie comme

$$\boxed{\tilde{C}_{A_iA_j}(\boldsymbol{r},t;\boldsymbol{r}',t') = \langle A_i(\boldsymbol{r},t)A_j(\boldsymbol{r}',t')\rangle.} \tag{1.4}$$

D'après cette définition, la *fonction d'autocorrélation* d'un opérateur $A(\boldsymbol{r},t)$ est :

$$\boxed{\tilde{C}_{AA}(\boldsymbol{r},t;\boldsymbol{r}',t') = \langle A(\boldsymbol{r},t)A(\boldsymbol{r}',t')\rangle.} \tag{1.5}$$

La moyenne intervenant dans les expressions (1.4) et (1.5), représentée par le symbole $\langle\ldots\rangle$, est une moyenne à l'équilibre thermodynamique, définie, selon le cas, en intégrant sur tout l'espace des phases ou en sommant sur tous les états quantiques avec le poids d'équilibre approprié. En utilisant pour fixer les idées les notations quantiques, on peut expliciter les expressions (1.4) et (1.5) de la manière suivante,

$$\begin{aligned} \tilde{C}_{A_iA_j}(\boldsymbol{r},t;\boldsymbol{r}',t') &= \mathrm{Tr}\big(\rho_0 A_i(\boldsymbol{r},t)A_j(\boldsymbol{r}',t')\big),\\ \tilde{C}_{AA}(\boldsymbol{r},t;\boldsymbol{r}',t') &= \mathrm{Tr}\big(\rho_0 A(\boldsymbol{r},t)A(\boldsymbol{r}',t')\big), \end{aligned} \tag{1.6}$$

où ρ_0 désigne l'opérateur densité d'équilibre.

Le système étant à l'équilibre, les fonctions de corrélation ne dépendent pas séparément des deux arguments t et t', mais seulement de la différence $t-t'$. De plus, pour un système invariant par translation dans l'espace, elles ne dépendent pas séparément des deux arguments $\boldsymbol{r}$ et $\boldsymbol{r}'$, mais seulement de la différence $\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'$. Pour un tel système, la fonction de corrélation de deux opérateurs A_i et A_j ne dépend donc que d'une variable spatiale et d'une variable temporelle, et peut être simplement désignée par $\tilde{C}_{A_iA_j}(\boldsymbol{r},t)$.

En mécanique quantique, à cause de la non-commutation des opérateurs, plusieurs définitions – non équivalentes entre elles – des fonctions de corrélation[1] sont possibles. On utilisera en particulier par la suite la *fonction de corrélation symétrique*, définie par $\tilde{S}_{A_iA_j}(\boldsymbol{r},t) = \frac{1}{2}\langle A_i(\boldsymbol{r},t)A_j + A_jA_i(\boldsymbol{r},t)\rangle$, et, pour un système en équilibre canonique, la *fonction de corrélation canonique* de Kubo, définie par $\tilde{K}_{A_iA_j}(\boldsymbol{r},t) = \frac{1}{\beta}\int_0^\beta \langle e^{\lambda H_0}A_je^{-\lambda H_0}A_i(\boldsymbol{r},t)\rangle\, d\lambda$. Bien entendu, dans la limite classique, ces fonctions de corrélation se réduisent toutes les deux à $\tilde{C}_{A_iA_j}(\boldsymbol{r},t)$.

[1] C'est même le cas avec les fonctions d'autocorrélation, car $A(\boldsymbol{r},t)$ ne commute pas en général avec $A(\boldsymbol{r}',t')$.

1.2. Spectre de puissance. Généralisation du théorème de Wiener-Khintchine

Pour définir le spectre de puissance d'un opérateur $A(\boldsymbol{r},t)$, on introduit tout d'abord la transformée de Fourier temporelle[2] de $A(\boldsymbol{r},t)$,

$$A(\boldsymbol{r},\omega)=\int_{-\infty}^{\infty}A(\boldsymbol{r},t)\,e^{i\omega t}\,dt. \tag{1.7}$$

Inversement, on a :

$$A(\boldsymbol{r},t)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}A(\boldsymbol{r},\omega)\,e^{-i\omega t}\,d\omega. \tag{1.8}$$

En utilisant le fait que la fonction de corrélation $\tilde{C}_{A_iA_j}(\boldsymbol{r},t;\boldsymbol{r}',t')$ ne dépend pas séparément de t et de t', mais seulement de la différence $t-t'$, on montre facilement que

$$\langle A_i(\boldsymbol{r},\omega)A_j(\boldsymbol{r}',\omega')\rangle=2\pi\delta(\omega+\omega')\,C_{A_iA_j}(\boldsymbol{r},\omega;\boldsymbol{r}'), \tag{1.9}$$

où

$$C_{A_iA_j}(\boldsymbol{r},\omega;\boldsymbol{r}')=\int_{-\infty}^{\infty}\tilde{C}_{A_iA_j}(\boldsymbol{r},t;\boldsymbol{r}',0)\,e^{i\omega t}\,dt. \tag{1.10}$$

À la différence des fonctions de réponse, les fonctions de corrélation ne sont pas causales : la transformée de Fourier temporelle intervenant dans la définition (1.10) est une vraie transformée de Fourier (et non une transformée de Fourier-Laplace).

La fonction de corrélation $C_{AA}(\boldsymbol{r},\omega;\boldsymbol{r})$ est appelée *spectre de puissance* ou *densité spectrale des fluctuations* de $A(\boldsymbol{r},t)$. Les équations (1.9) et (1.10) avec $A_j\equiv A_i$ et $\boldsymbol{r}'=\boldsymbol{r}$ généralisent le théorème de Wiener-Khintchine[3] selon lequel le spectre de puissance et la fonction d'autocorrélation sont reliés par transformation de Fourier.

1.3. Transformation de Fourier spatiale des fonctions de corrélation

Dans le cas d'un système invariant par translation dans l'espace, il est utile de définir la transformée de Fourier spatiale de la fonction de corrélation $\tilde{C}_{A_iA_j}(\boldsymbol{r},t)$. Pour cela, on introduit tout d'abord la transformée de Fourier spatiale[4] de $A(\boldsymbol{r},t)$:

$$A(\boldsymbol{q},t)=\int A(\boldsymbol{r},t)\,e^{-i\boldsymbol{q}.\boldsymbol{r}}\,d\boldsymbol{r}. \tag{1.11}$$

---

[2] Pour simplifier, nous gardons la même notation pour l'opérateur $A(\boldsymbol{r},t)$ et pour sa transformée de Fourier temporelle $A(\boldsymbol{r},\omega)$.

[3] Ce théorème a été établi au chapitre 2 dans le cadre de la théorie des processus aléatoires stationnaires.

[4] De même, nous gardons la même notation pour l'opérateur $A(\boldsymbol{r},t)$ et pour sa transformée de Fourier spatiale $A(\boldsymbol{q},t)$.

Pour calculer la transformée de Fourier de $\tilde{C}_{A_iA_j}(\boldsymbol{r},t)$, on utilise tout d'abord la propriété d'invariance par translation dans l'espace pour réécrire cette fonction de corrélation sous la forme

$$\tilde{C}_{A_iA_j}(\boldsymbol{r},t) = \langle A_i(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{r'},t)A_j(\boldsymbol{r'},0)\rangle. \tag{1.12}$$

On calcule ensuite sa transformée de Fourier en introduisant l'intégration supplémentaire $\frac{1}{V}\int d\boldsymbol{r'} = 1$ (V désigne le volume du système). On obtient ainsi :

$$\int \tilde{C}_{A_iA_j}(\boldsymbol{r},t)\, e^{-i\boldsymbol{q}.\boldsymbol{r}}\, d\boldsymbol{r} = \frac{1}{V}\langle A_i(\boldsymbol{q},t)A_j(-\boldsymbol{q},0)\rangle. \tag{1.13}$$

La transformée de Fourier spatiale et temporelle de la fonction de corrélation $\tilde{C}_{A_iA_j}(\boldsymbol{r},t)$, définie par

$$C_{A_iA_j}(\boldsymbol{q},\omega) = \int d\boldsymbol{r}\, e^{-i\boldsymbol{q}.\boldsymbol{r}} \int_{-\infty}^{\infty} dt\, e^{i\omega t}\, \tilde{C}_{A_iA_j}(\boldsymbol{r},t), \tag{1.14}$$

est donc égale à

$$\boxed{C_{A_iA_j}(\boldsymbol{q},\omega) = \frac{1}{V}\int_{-\infty}^{\infty} \langle A_i(\boldsymbol{q},t)A_j(-\boldsymbol{q},0)\rangle\, e^{i\omega t}\, dt.} \tag{1.15}$$

1.4. Relation avec la fonction de diffusion (ou facteur de structure dynamique)

On considère ici un processus de diffusion inélastique, décrit en mécanique quantique. Sous l'effet de l'interaction avec un rayonnement, un système cible, décrit par un hamiltonien H_0, passe d'un état initial $|\lambda\rangle$ à un état final $|\lambda'\rangle$, l'énergie correspondante passant de E_λ à $E_{\lambda'}$. La conservation de l'énergie globale exige que l'énergie du rayonnement passe de E à E'. On note $\hbar\omega = E - E' = E_{\lambda'} - E_\lambda$ l'énergie perdue par le rayonnement. Le système cible est supposé en équilibre thermodynamique.

On associe à l'interaction du rayonnement avec le système un opérateur $A(\boldsymbol{r})$. Par exemple, dans le cas de la diffusion de la lumière par un liquide[5], ce sont les fluctuations de densité des molécules du liquide qui diffusent le rayonnement. L'opérateur $A(\boldsymbol{r})$ est proportionnel aux fluctuations $\delta n(\boldsymbol{r}) = n(\boldsymbol{r}) - \langle n\rangle$ de la densité $n(\boldsymbol{r}) = \sum_i \delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_i)$. Dans le cas de la diffusion non magnétique des neutrons[6] par un liquide ou un solide, l'opérateur $A(\boldsymbol{r})$ est également proportionnel aux fluctuations de densité.

---

[5] Voir le chapitre 24.

[6] Voir le chapitre 23.

Un état initial d'onde plane incidente $|\boldsymbol{k}\rangle$ est diffusé vers un état final qui, dans le cadre de l'approximation de Born[7] de la diffusion, est considéré comme étant également un état d'onde plane $|\boldsymbol{k}'\rangle$. Ceci implique que l'interaction du rayonnement avec la cible est suffisamment faible pour que l'on puisse négliger les diffusions multiples. L'élément de matrice de l'opérateur d'interaction entre l'état d'onde plane initial $|\boldsymbol{k}\rangle$ et l'état d'onde plane final $|\boldsymbol{k}'\rangle$ est $\langle\boldsymbol{k}'|A(\boldsymbol{r})|\boldsymbol{k}\rangle = \int e^{-i\boldsymbol{k}'.\boldsymbol{r}} A(\boldsymbol{r}) e^{i\boldsymbol{k}.\boldsymbol{r}}\, d\boldsymbol{r}$, soit, si l'on pose $\boldsymbol{q} = \boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}'$, la transformée de Fourier spatiale pour le vecteur d'onde $-\boldsymbol{q}$, notée $A(-\boldsymbol{q})$, de l'opérateur $A(\boldsymbol{r})$.

À l'ordre le plus bas en perturbations, la probabilité par unité de temps du processus $(|\boldsymbol{k}\rangle, \lambda) \to (|\boldsymbol{k}'\rangle, \lambda')$ est donnée par la règle d'or de Fermi :

$$W_{(\boldsymbol{k}',\lambda'),(\boldsymbol{k},\lambda)} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle\lambda'|A(-\boldsymbol{q})|\lambda\rangle|^2\, \delta(\hbar\omega + E_\lambda - E_{\lambda'}). \tag{1.16}$$

La probabilité par unité de temps du processus $|\boldsymbol{k}\rangle \to |\boldsymbol{k}'\rangle$, $W_{\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}}$, est obtenue en pondérant $W_{(\boldsymbol{k}',\lambda'),(\boldsymbol{k},\lambda)}$ par la probabilité d'occupation p_λ de l'état initial par le système à l'équilibre thermique, et en sommant sur tous les états initiaux et sur tous les états finals du système. On obtient ainsi :

$$W_{\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\lambda,\lambda'} p_\lambda |\langle\lambda'|A(-\boldsymbol{q})|\lambda\rangle|^2\, \delta(\hbar\omega + E_\lambda - E_{\lambda'}). \tag{1.17}$$

On introduit alors la fonction $S(\boldsymbol{q},\omega) = \hbar^2 W_{\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}}$, dite *fonction de diffusion*,

$$S(\boldsymbol{q},\omega) = 2\pi \sum_{\lambda,\lambda'} p_\lambda |\langle\lambda'|A(-\boldsymbol{q})|\lambda\rangle|^2\, \delta(\omega + \frac{E_\lambda}{\hbar} - \frac{E_{\lambda'}}{\hbar}). \tag{1.18}$$

Dans le cas où $A(\boldsymbol{r})$ est la densité de particules $n(\boldsymbol{r})$, la fonction de diffusion correspondante $S(\boldsymbol{q},\omega)$ est désignée sous le nom de *facteur de structure dynamique*.

En introduisant dans la formule (1.18) la représentation usuelle de la fonction delta, $\delta(\omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t}\, dt$, on peut montrer que $S(\boldsymbol{q},\omega)$ s'exprime à l'aide d'une fonction de corrélation. Comme l'opérateur $A(\boldsymbol{r})$ est hermitique, on a en effet

$$\langle\lambda'|A(-\boldsymbol{q})|\lambda\rangle^* = \int \langle\lambda'|A(\boldsymbol{r})|\lambda\rangle^*\, e^{-i\boldsymbol{q}.\boldsymbol{r}}\, d\boldsymbol{r} = \int \langle\lambda|A(\boldsymbol{r})|\lambda'\rangle\, e^{-i\boldsymbol{q}\boldsymbol{r}}\, d\boldsymbol{r}, \tag{1.19}$$

soit

$$\langle\lambda'|A(-\boldsymbol{q})|\lambda\rangle^* = \langle\lambda|A(\boldsymbol{q})|\lambda'\rangle. \tag{1.20}$$

On en déduit

$$S(\boldsymbol{q},\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{\lambda,\lambda'} p_\lambda \langle\lambda|e^{iE_\lambda t/\hbar} A(\boldsymbol{q}) e^{-iE_{\lambda'} t/\hbar}|\lambda'\rangle\langle\lambda'|A(-\boldsymbol{q})|\lambda\rangle\, e^{i\omega t}\, dt, \tag{1.21}$$

---

[7] Si l'approximation de Born n'est pas adéquate, on remplace le vrai potentiel d'interaction $A(\boldsymbol{r})$ par un pseudopotentiel approprié.

soit

$$\boxed{S(\boldsymbol{q},\omega)=\int_{-\infty}^{\infty}\langle A(\boldsymbol{q},t)A(-\boldsymbol{q},0)\rangle\, e^{i\omega t}\,dt} \tag{1.22}$$

ou encore

$$S(\boldsymbol{q},\omega)=V\,C_{AA}(\boldsymbol{q},\omega). \tag{1.23}$$

L'équation (1.22) montre que la fonction de diffusion $S(\boldsymbol{q},\omega)$ est la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation $\langle A(\boldsymbol{q},t)A(-\boldsymbol{q},0)\rangle$, propriété établie par L. van Hove en 1954. C'est pourquoi l'on peut considérer qu'à vecteur d'onde donné la fonction $S(\boldsymbol{q},\omega)$ est le spectre des fluctuations *spontanées* de A. Cette propriété est fondamentale pour l'interprétation des expériences de diffusion de rayonnements ou de particules.

2. Propriétés générales des fonctions d'autocorrélation à l'équilibre $\langle A(\boldsymbol{q},t)A(-\boldsymbol{q},0)\rangle$ et des fonctions de diffusion correspondantes

Nous allons passer en revue quelques propriétés générales, à vecteur d'onde $\boldsymbol{q}$ donné, des fonctions d'autocorrélation à l'équilibre $\langle A(\boldsymbol{q},t)A(-\boldsymbol{q},0)\rangle$ et de leurs transformées de Fourier $S(\boldsymbol{q},\omega)$. Nous nous placerons dans le cadre quantique, la limite classique pouvant être obtenue facilement, si nécessaire. Nous utiliserons, au lieu de la formule (1.22), la notation condensée suivante,

$$\boxed{S(\boldsymbol{q},\omega)=\int_{-\infty}^{\infty}\langle A(t)A^\dagger\rangle\, e^{i\omega t}\,dt,} \tag{2.1}$$

qui trouve sa justification dans le fait que, pour un opérateur $A(\boldsymbol{r})$ hermitique, $A(-\boldsymbol{q})$ est l'opérateur hermitique conjugué de $A(\boldsymbol{q})$. S'il n'y a pas lieu de tenir compte de la dépendance de l'opérateur A par rapport au vecteur d'onde, on fera simplement $A^\dagger=A$, tandis que, s'il convient de garder la dépendance par rapport au vecteur d'onde, on remplacera dans l'expression formelle ci-dessus $A(t)$ par $A(\boldsymbol{q},t)$ et $A^\dagger$ par $A(-\boldsymbol{q},0)$.

2.1. Stationnarité

Le système est à l'équilibre. Les fonctions de corrélation ne dépendent donc que de la différence de leurs deux arguments temporels. Par conséquent,

$$\langle A(t+t_0)A^\dagger(t_0)\rangle=\langle A(t)A^\dagger\rangle, \tag{2.2}$$

où l'instant t_0 est arbitraire. Choisissant $t_0=-t$, on obtient le résultat utile

$$\boxed{\langle AA^\dagger(-t)\rangle=\langle A(t)A^\dagger\rangle,} \tag{2.3}$$

où $A\equiv A(0)$ et $A^\dagger\equiv A^\dagger(0)$.

2.2. Conjugaison complexe

On a la propriété :

$$\boxed{\langle A(t)A^\dagger\rangle^* = \langle AA^\dagger(t)\rangle.} \tag{2.4}$$

Pour la démontrer, on explicite la définition des moyennes à l'équilibre. L'équation (2.4) s'écrit aussi :

$$\Big(\mathrm{Tr}\,\big(\rho_0\, e^{iH_0t/\hbar}\, A\, e^{-iH_0t/\hbar}\, A^\dagger\big)\Big)^* = \mathrm{Tr}\,\big(\rho_0\, A\, e^{iH_0t/\hbar}\, A^\dagger\, e^{-iH_0t/\hbar}\big). \tag{2.5}$$

En utilisant l'invariance de la trace par permutation circulaire des opérateurs, on vérifie l'équation (2.5), et donc aussi la formule (2.4).

2.3. Caractère réel de la fonction $S(\boldsymbol{q},\omega)$

Les résultats (2.3) et (2.4) permettent de montrer que $S(\boldsymbol{q},\omega)$ est une fonction réelle, comme il se doit, puisqu'à vecteur d'onde donné $S(\boldsymbol{q},\omega)$ représente la distribution spectrale d'un processus de diffusion. On a, en effet, en prenant le complexe conjugué de la relation de définition (2.1),

$$S^*(\boldsymbol{q},\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \langle AA^\dagger(t)\rangle\, e^{-i\omega t}\, dt, \tag{2.6}$$

soit encore, en changeant t en $-t$ dans l'intégrale ci-dessus,

$$S^*(\boldsymbol{q},\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \langle AA^\dagger(-t)\rangle\, e^{i\omega t}\, dt. \tag{2.7}$$

En utilisant la propriété de stationnarité (2.3), on vérifie immédiatement que $S^*(\boldsymbol{q},\omega) = S(\boldsymbol{q},\omega)$.

2.4. Propriété des fonctions d'autocorrélation classiques

En général les fonctions d'autocorrélation $\langle A(\boldsymbol{q},t)A(-\boldsymbol{q},0)\rangle$ sont des quantités complexes. C'est seulement pour les systèmes qui obéissent aux lois de la mécanique classique que les fonctions d'autocorrélation $\langle A(\boldsymbol{q},t)A(-\boldsymbol{q},0)\rangle$ sont purement réelles.

On peut montrer, à partir des propriétés (2.3) et (2.4), que dans le cas classique les fonctions d'autocorrélation $\langle A(\boldsymbol{q},t)A(-\boldsymbol{q},0)\rangle$ sont des fonctions paires du temps.

2.5. Propriété importante des fonctions d'autocorrélation à l'équilibre

On a la propriété :

$$\boxed{\langle AA^\dagger(t)\rangle = \langle A^\dagger(t - i\hbar\beta)A\rangle.} \tag{2.8}$$

Pour démontrer cette relation, on explicite la définition des moyennes à l'équilibre, et on utilise le fait qu'à l'équilibre thermique l'opérateur densité ρ_0 est proportionnel à $e^{-\beta H_0}$.

Le premier membre de l'équation (2.8) s'écrit aussi

$$\mathrm{Tr}\left(e^{-\beta H_0}\, A\, e^{iH_0 t/\hbar}\, A^\dagger\, e^{-iH_0 t/\hbar}\right), \tag{2.9}$$

soit, en effectuant des permutations circulaires d'opérateurs sous la trace,

$$\mathrm{Tr}\left(e^{iH_0 t/\hbar}\, A^\dagger\, e^{-iH_0 (t-i\hbar\beta)/\hbar}\, A\right), \tag{2.10}$$

ou encore

$$\mathrm{Tr}\left(e^{-\beta H_0}\, e^{i(t-i\hbar\beta)H_0/\hbar}\, A^\dagger\, e^{-i(t-i\hbar\beta)H_0/\hbar}\, A\right). \tag{2.11}$$

Cette dernière expression n'est autre que $\langle A^\dagger(t - i\hbar\beta)A\rangle$, ce qui démontre la formule (2.8).

2.6. Relation de bilan détaillé

C'est une propriété extrêmement importante des systèmes à l'équilibre thermique. Elle s'écrit

$$\boxed{S(\boldsymbol{q},\omega) = S(-\boldsymbol{q},-\omega)\, e^{\beta\hbar\omega},} \tag{2.12}$$

et relie entre elles les fonctions de diffusion correspondant à des processus inverses, c'est-à-dire caractérisés par les changements de vecteur d'onde et de fréquence angulaire $(\boldsymbol{q},\omega)$ d'une part et $(-\boldsymbol{q},-\omega)$ d'autre part. La relation (2.12) est connue sons le nom de *relation de bilan détaillé*.

Si le système possède une symétrie d'inversion (c'est-à-dire s'il est invariant par la transformation $\boldsymbol{r} \to -\boldsymbol{r}$), alors $S(\boldsymbol{q},\omega) = S(-\boldsymbol{q},\omega)$, et la relation (2.12) s'écrit

$$S(\boldsymbol{q},\omega) = S(\boldsymbol{q},-\omega)\, e^{\beta\hbar\omega}. \tag{2.13}$$

Cette dernière formule relie entre elles les fonctions de diffusion correspondant à des processus dans lesquels, à vecteur d'onde $\boldsymbol{q}$ donné, le changement d'énergie du rayonnement (ou des particules) est $\pm\hbar\omega$.

La démonstration de la relation de bilan détaillé (2.12) est un peu délicate. On écrit tout d'abord, en utilisant la relation de définition (2.1), puis les propriétés (2.4) et (2.8), la formule donnant $S(\boldsymbol{q}, -\omega)$,

$$S(\boldsymbol{q}, -\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \langle A(t)A^\dagger \rangle \, e^{-i\omega t} \, dt = \int_{-\infty}^{\infty} \langle A^\dagger(t - i\hbar\beta)A \rangle^* \, e^{-i\omega t} \, dt, \tag{2.14}$$

qui peut se réécrire, puisque $S(\boldsymbol{q}, -\omega)$ est une quantité réelle,

$$S(\boldsymbol{q}, -\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \langle A^\dagger(t - i\hbar\beta)A \rangle \, e^{i\omega t} \, dt. \tag{2.15}$$

Pour calculer l'intégrale donnant $S(\boldsymbol{q}, -\omega)$, on peut considérer l'intégrale de contour

$$I = \oint_\Gamma \langle A^\dagger(z)A \rangle \, e^{i\omega z} \, dz, \tag{2.16}$$

où Γ est le contour rectangulaire, de grands côtés égaux à $2R$, représenté sur la Fig. 2. On fera tendre ultérieurement R vers l'infini. La fonction à intégrer est analytique dans le domaine considéré, et donc l'intégrale (2.16) est nulle d'après le théorème de Cauchy.

Fig. 2. Contour d'intégration Γ

Il vient, en détaillant les diverses contributions à l'intégrale I,

$$\begin{aligned}
&\int_{-R}^{R} \langle A^\dagger(t)A \rangle \, e^{i\omega t} \, dt + \int_0^\beta \langle A^\dagger(R - i\hbar y)A \rangle \, e^{i\omega R} \, e^{\hbar\omega y} (-i\hbar) dy \\
&+ e^{\beta\hbar\omega} \int_R^{-R} \langle A^\dagger(t - i\hbar\beta)A \rangle \, e^{i\omega t} \, dt + \int_\beta^0 \langle A^\dagger(-R - i\hbar y)A \rangle e^{-i\omega R} \, e^{\hbar\omega y} (-i\hbar) dy = 0.
\end{aligned} \tag{2.17}$$

Dans la limite $R \to \infty$, les contributions des deux segments verticaux tendent vers zéro, à condition de supposer que les fonctions d'autocorrélation $\langle A^\dagger(R - i\hbar y)A \rangle$ et $\langle A^\dagger(-R - i\hbar y)A \rangle$ tendent vers zéro lorsque R tend vers l'infini. On obtient ainsi :

$$\int_{-\infty}^{\infty} \langle A^\dagger(t)A \rangle \, e^{i\omega t} \, dt = e^{\beta\hbar\omega} \int_{-\infty}^{\infty} \langle A^\dagger(t - i\hbar\beta)A \rangle \, e^{i\omega t} \, dt. \tag{2.18}$$

Le premier membre de l'équation ci-dessus n'est autre que $S(-\boldsymbol{q}, \omega)$. Il vient donc

$$S(-\boldsymbol{q}, \omega) = e^{\beta\hbar\omega}\, S(\boldsymbol{q}, -\omega), \tag{2.19}$$

relation qui, après changement de ω en $-\omega$, n'est autre que la relation de bilan détaillé (2.12).

2.7. Dérivation par rapport au temps

On a la relation :

$$\boxed{\langle \dot{A} A^\dagger(t) \rangle = -\langle A \dot{A}^\dagger(t) \rangle.} \tag{2.20}$$

Pour la démontrer, on peut par exemple partir de la formule (2.2), et la dériver par rapport à t_0. Il vient :

$$\langle \frac{\partial A(t+t_0)}{\partial t_0} A^\dagger(t_0) \rangle + \langle A(t+t_0) \frac{\partial A^\dagger(t_0)}{\partial t_0} \rangle = 0. \tag{2.21}$$

En faisant $t_0 = 0$ dans la relation ci-dessus, on vérifie immédiatement la propriété

$$\langle \dot{A}(t) A^\dagger \rangle = -\langle A(t) \dot{A}^\dagger \rangle, \tag{2.22}$$

puis, en translatant les temps de $-t$, et en changeant ensuite t en $-t$, la propriété (2.20).

3. Exemples

Il est intéressant d'examiner en détail la forme de la fonction de diffusion $S(\boldsymbol{q}, \omega)$ dans quelques modèles simples.

3.1. Fonction d'autocorrélation du déplacement d'un oscillateur harmonique isotrope

Cette fonction de corrélation joue un rôle important dans la diffusion de rayons X ou de neutrons par les matériaux, car elle domine les processus inélastiques à l'ordre le plus bas. Considérons un atome soumis à un potentiel d'oscillateur harmonique isotrope. Il suffit d'étudier un problème à une dimension, pour lequel le hamiltonien peut s'écrire

$$H = \hbar\omega_0 (a^\dagger a + \frac{1}{2}), \tag{3.1}$$

où a et $a^\dagger$ sont les opérateurs usuels d'annihilation et de création, et ω_0 la fréquence angulaire de vibration. Le déplacement d'une particule de masse m dans le potentiel harmonique, le long d'un axe quelconque que nous appellerons Ox, est

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_0}}\, (a + a^\dagger). \tag{3.2}$$

Les opérateurs a et $a^\dagger$ évoluent selon les équations de Heisenberg

$$i\hbar\frac{da}{dt} = [a, H_0], \qquad i\hbar\frac{da^\dagger}{dt} = [a^\dagger, H_0], \tag{3.3}$$

qui s'écrivent aussi

$$\frac{da}{dt} = -i\,\omega_0\,a, \qquad \frac{da^\dagger}{dt} = i\,\omega_0\,a^\dagger. \tag{3.4}$$

On a donc

$$a(t) = a\,e^{-i\omega_0 t}, \qquad a^\dagger(t) = a^\dagger\,e^{i\omega_0 t}, \tag{3.5}$$

et

$$x(t) = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_0}}\,(a\,e^{-i\omega_0 t} + a^\dagger\,e^{i\omega_0 t}). \tag{3.6}$$

À l'équilibre thermique, on a

$$\langle a^\dagger a\rangle = n_0, \qquad \langle aa^\dagger\rangle = 1 + n_0, \tag{3.7}$$

où $n_0 = 1/(e^{\beta\hbar\omega_0} - 1)$ désigne la fonction de distribution de Bose-Einstein à la température $T = 1/k\beta$. Par suite, la fonction d'autocorrélation du déplacement est donnée par

$$\langle x(t)x\rangle = \frac{\hbar}{2m\omega_0}\,[(1+n_0)e^{-i\omega_0 t} + n_0 e^{i\omega_0 t}]. \tag{3.8}$$

La fonction de diffusion correspondante est

$$S(\omega) = \frac{\pi\hbar}{m\omega_0}\,\left[(1+n_0)\delta(\omega-\omega_0) + n_0\delta(\omega+\omega_0)\right]. \tag{3.9}$$

On vérifie facilement la propriété de bilan détaillé $S(\omega) = e^{\beta\hbar\omega}S(-\omega)$. Les deux termes figurant dans l'expression (3.9) de $S(\omega)$ peuvent s'interpréter comme représentant la création et l'annihilation dans le système d'un quantum de fréquence angulaire ω_0. Dans la limite des basses températures, $\beta\hbar\omega_0 \to \infty$, $n_0 \simeq 0$ et, par conséquent, seul le processus de création se produit avec une probabilité appréciable.

3.2. Diffusion par un atome libre en équilibre thermique

Nous nous intéressons ici à la diffusion de rayons X ou de neutrons par un atome unique de masse m, dont les opérateurs position et impulsion sont désignés respectivement par $\boldsymbol{r}_0$ et $\boldsymbol{p}_0$. C'est pour éviter la confusion avec le point courant $\boldsymbol{r}$ de l'espace que l'opérateur position de l'atome est désigné ici par $\boldsymbol{r}_0$. (Corrélativement, l'opérateur impulsion est désigné par $\boldsymbol{p}_0$). Cet atome, libre, est supposé en équilibre thermique à la température T.

L'opérateur associé à l'interaction du rayonnement avec le système est, à l'instant t, la densité

$$n(\boldsymbol{r},t)=\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_0(t)),\tag{3.10}$$

où $\boldsymbol{r}_0(t)$ est l'opérateur position à l'instant t. La transformée de Fourier spatiale de $n(\boldsymbol{r},t)$, définie par

$$n(\boldsymbol{q},t)=\int n(\boldsymbol{r},t)\,e^{-i\boldsymbol{q}.\boldsymbol{r}}\,d\boldsymbol{r},\tag{3.11}$$

est égale à

$$n(\boldsymbol{q},t)=e^{-i\boldsymbol{q}.\boldsymbol{r}_0(t)}.\tag{3.12}$$

De l'expression de $\boldsymbol{r}_0(t)$ pour un atome libre,

$$\boldsymbol{r}_0(t)=\boldsymbol{r}_0+\frac{\boldsymbol{p}_0}{m}\,t,\tag{3.13}$$

on déduit

$$n(\boldsymbol{q},t)=e^{-i\boldsymbol{q}.(\boldsymbol{r}_0+\frac{\boldsymbol{p}_0}{m}t)}.\tag{3.14}$$

Toutefois, pour expliciter $n(\boldsymbol{q},t)$, il faut prendre quelques précautions, car les opérateurs $\boldsymbol{r}_0$ et $\boldsymbol{p}_0$ ne commutent pas. C'est pourquoi l'on fait appel à l'*identité de Glauber* : pour deux opérateurs A et B qui commutent chacun avec le commutateur $[A,B]$, on a

$$e^{A+B}=e^A\,e^B\,e^{-\frac{1}{2}[A,B]}.\tag{3.15}$$

Ceci conduit à

$$n(\boldsymbol{q},t)=e^{\frac{it}{2m}(-2\boldsymbol{p}_0.\boldsymbol{q}-\hbar q^2)}\,e^{-i\boldsymbol{q}.\boldsymbol{r}_0},\tag{3.16}$$

et, par suite, à

$$n(\boldsymbol{q},t)n(-\boldsymbol{q},0)=e^{\frac{it}{2m}(-2\boldsymbol{p}_0.\boldsymbol{q}-\hbar q^2)}.\tag{3.17}$$

Cette expression ne fait intervenir que le seul opérateur $\boldsymbol{p}_0$.

Il est maintenant aisé de calculer la fonction d'autocorrélation d'équilibre $\langle n(\boldsymbol{q},t)n(-\boldsymbol{q},0)\rangle$, ainsi que la fonction de diffusion correspondante (ou facteur de structure dynamique) $S(\boldsymbol{q},\omega)$, définie par

$$S(\boldsymbol{q},\omega)=\int_{-\infty}^{\infty}\langle n(\boldsymbol{q},t)n(-\boldsymbol{q},0)\rangle\,e^{i\omega t}\,dt.\tag{3.18}$$

On obtient, pour la fonction d'autocorrélation,

$$\langle n(\boldsymbol{q},t)n(-\boldsymbol{q},0)\rangle=e^{-\frac{i\hbar q^2t}{2m}}\,\frac{\int e^{-\frac{\beta p_0^2}{2m}-it\frac{\boldsymbol{q}.\boldsymbol{p}_0}{m}}\,d\boldsymbol{p}_0}{\int e^{-\frac{\beta p_0^2}{2m}}\,d\boldsymbol{p}_0},\tag{3.19}$$

soit

$$\langle n(\boldsymbol{q},t)n(-\boldsymbol{q},0)\rangle=e^{-\frac{q^2}{2m}(\frac{t^2}{\beta}+i\hbar t)},\tag{3.20}$$

et, pour la fonction de diffusion,

$$S(\boldsymbol{q},\omega) = \Big(\frac{m\beta}{2\pi q^2}\Big)^{1/2} e^{-\frac{m\beta}{2q^2}(\omega-\hbar\frac{q^2}{2m})^2}. \tag{3.21}$$

À vecteur d'onde $\boldsymbol{q}$ donné, $S(\boldsymbol{q},\omega)$ est une fonction gaussienne de ω, centrée en $\omega = \hbar q^2/2m$, et dont la largeur, de l'ordre de $q\,(kT/m)^{1/2}$, augmente avec q et avec la température.

Pour le système considéré, qui possède clairement une symétrie d'inversion, $S(\boldsymbol{q},\omega) = S(-\boldsymbol{q},\omega)$. La propriété de bilan détaillé prend dans ce cas la forme $S(\boldsymbol{q},\omega) = S(\boldsymbol{q},-\omega)\,e^{\beta\hbar\omega}$. Ces deux relations se vérifient effectivement sur l'expression (3.21) de la fonction de diffusion.

Notons enfin que la limite $m \to \infty$ correspond à la diffusion par un atome fixe. La fonction de diffusion (3.21) devient, dans cette limite[8], $S(\boldsymbol{q},\omega) = \delta(\omega)$.

[8] On utilise la formule

$$\delta(x) = \lim_{\epsilon\to 0^+} (\pi\epsilon)^{-1/2}\,\exp(-x^2/\epsilon).$$

Bibliographie

P.M. Chaikin et T.C. Lubensky, *Principles of condensed matter physics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.

D. Forster, *Hydrodynamic fluctuations, broken symmetries, and correlation functions*, Addison-Wesley, Reading, 1990.

R. Kubo, M. Toda et N. Hashitsume, *Statistical physics II : nonequilibrium statistical mechanics*, Seconde édition, Springer-Verlag, Berlin, 1991.

S.W. Lovesey, *Condensed matter physics : dynamic correlations*, The Benjamin/ Cummings Publishing Company, Reading, 1980.

S.W. Lovesey, *Condensed matter physics : dynamic correlations*, Seconde édition, The Benjamin/Cummings Publishing Company, Reading, 1986.

17. Théorie de la réponse linéaire (1) : réponse

1. Introduction

La méthode la plus couramment utilisée pour faire des mesures sur un système est de le soumettre à une force, et d'observer comment il y répond. Pour que le résultat de l'expérience reflète convenablement les propriétés intrinsèques du système, le champ extérieur doit être suffisamment faible pour que l'effet de la perturbation n'altère pas la nature de celui-ci. On est alors dans le domaine de la *réponse linéaire*.

Dans ce cadre général, trois types distincts de mesures peuvent être effectués : des mesures de *réponse*, dans lesquelles on étudie l'évolution temporelle du système sous l'influence d'une force appliquée, des mesures de *susceptibilité*, dans lesquelles on détermine la réponse du système à une force harmonique et enfin des mesures de *relaxation*, dans lesquelles, après avoir supprimé une force appliquée au système pendant longtemps, on s'intéresse à l'évolution libre de celui-ci. Les résultats de ces trois types de mesures sont décrits respectivement par des *fonctions de réponse*, des *susceptibilités généralisées* et des *fonctions de relaxation*. Dans le domaine linéaire, les résultats de ces trois types de mesures sont intimement liés entre eux.

L'objet de la *théorie de la réponse linéaire* est le calcul explicite en régime linéaire des fonctions de réponse, des susceptibilités généralisées et des fonctions de relaxation. Ces différentes quantités, reliées les unes aux autres, s'expriment en termes de fonctions de corrélation de variables dynamiques à l'équilibre thermodynamique.

Au niveau microscopique, les systèmes physiques sont généralement décrits par la mécanique quantique[1]. Nous utiliserons la représentation de Schrödinger, dans laquelle les propriétés dynamiques sont déterminées à l'aide de l'opérateur densité dépendant du temps[2]. Nous allons tout d'abord déterminer l'évolution

[1] Toutefois, dans certains cas, par exemple pour traiter les degrés de liberté de translation des molécules dans un gaz ou dans un liquide, il est possible d'utiliser des équations microscopiques classiques.

[2] Pour un système classique, on peut adopter un point de vue analogue, dans lequel le rôle de l'opérateur densité est joué par la fonction de distribution dans l'espace des phases.

au premier ordre en perturbations de l'opérateur densité. La connaissance de celui-ci permettra ensuite de calculer les valeurs moyennes des diverses grandeurs physiques.

2. Correction du premier ordre à l'opérateur densité

Nous considérons un système physique, initialement à l'équilibre thermodynamique, décrit par un hamiltonien H_0 indépendant du temps. Le système, dont le nombre de particules est fixé[3], est en contact thermique avec un thermostat à la température T. Son opérateur densité est l'opérateur densité canonique

$$\rho_0 = Z^{-1}\, e^{-\beta H_0}, \qquad \beta = (kT)^{-1}. \tag{2.1}$$

À partir d'un instant initial t_0 (que l'on fera tendre vers $-\infty$ à la fin des calculs), on isole le système en le séparant du thermostat, et on lui applique un champ extérieur $a(t)$, supposé pour le moment uniforme dans l'espace. La perturbation est décrite par le hamiltonien[4]

$$H_1(t) = -a(t)\, A, \tag{2.2}$$

où $a(t)$ est une fonction classique de t donnée, et A est l'opérateur hermitique[5] associé à la grandeur conjuguée du champ $a(t)$. Le hamiltonien total devient alors

$$H = H_0 + H_1(t). \tag{2.3}$$

Pour $t > t_0$, le système est isolé et l'opérateur densité obéit à l'équation de Liouville

$$\frac{\partial \rho(t)}{\partial t} = -i\mathcal{L}\rho(t), \tag{2.4}$$

où $\mathcal{L}$ désigne l'opérateur de Liouville associé au hamiltonien H. Rappelons que l'équation (2.4) est valable en mécanique classique comme en mécanique quantique, à condition de définir l'opérateur de Liouville de manière appropriée[6]. Nous nous

[3] Nous ne traitons pas le cas des systèmes *ouverts*, qui peuvent échanger des particules avec un réservoir.

[4] Les forces dont l'effet peut se décrire par un hamiltonien du type (2.2) sont appelées *forces mécaniques*. Il existe d'autres sortes de forces, dont l'effet ne peut s'exprimer de cette manière. Par exemple, des inhomogénéités de température ou de potentiel chimique contrôlées de l'extérieur produisent au sein d'un système des forces qui entraînent un flux de chaleur ou un flux de particules. De telles forces généralisées sont appelées *forces thermiques* internes. L'étude de la réponse à ce type de forces sera abordée dans un chapitre ultérieur.

[5] Plus généralement, le hamiltonien de perturbation peut se présenter comme une somme de termes du type $-\sum_i a_i(t)A_i$, l'effet de chacun d'entre eux pouvant être étudié séparément en régime linéaire. Dans une telle situation, chacun des opérateurs n'est pas nécessairement hermitique : par exemple, si $A_1{=}A_2^\dagger$, on doit avoir $a_1{=}a_2^*$.

[6] Voir le chapitre 6.

proposons de déterminer la solution de l'équation (2.4) satisfaisant à la condition initiale

$$\rho(t_0) = \rho_0. \tag{2.5}$$

L'opérateur de Liouville figurant dans l'équation (2.4) est la somme de deux termes,

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}_0 + \mathcal{L}_1, \tag{2.6}$$

la décomposition ci-dessus correspondant à la décomposition (2.3) du hamiltonien. De même, l'opérateur densité $\rho(t)$ peut s'écrire sous la forme

$$\rho(t) = \rho_0 + \delta\rho(t), \tag{2.7}$$

où la correction $\delta\rho(t)$ à l'opérateur densité d'équilibre est supposée linéaire en $a(t)$. En substituant les expressions (2.6) et (2.7) de $\mathcal{L}$ et de $\rho(t)$ dans l'équation d'évolution (2.4), il vient, puisque $i\mathcal{L}_0\,\rho_0 = 0$,

$$\frac{\partial \delta\rho(t)}{\partial t} = -i\mathcal{L}_1\,\rho_0 - i\mathcal{L}_0\,\delta\rho(t) - i\mathcal{L}_1\,\delta\rho(t). \tag{2.8}$$

L'hypothèse fondamentale de la théorie de la réponse linéaire est que l'on s'intéresse uniquement aux termes du premier ordre en $a(t)$, et donc que le dernier terme de l'équation (2.8) peut être négligé. On a alors simplement à trouver la solution de l'équation d'évolution

$$\frac{\partial \delta\rho(t)}{\partial t} = -i\mathcal{L}_1\,\rho_0 - i\mathcal{L}_0\,\delta\rho(t), \tag{2.9}$$

satisfaisant à la condition initiale

$$\delta\rho(t_0) = 0. \tag{2.10}$$

Pour obtenir cette solution, posons $\delta\rho(t) = e^{-i\mathcal{L}_0 t}\,F(t)$. L'équation d'évolution de $F(t)$,

$$\frac{\partial F(t)}{\partial t} = -ie^{i\mathcal{L}_0 t}\,\mathcal{L}_1\,\rho_0, \tag{2.11}$$

s'intègre immédiatement compte tenu de la condition initiale $F(t_0) = 0$ (déduite de la condition initiale (2.10)) :

$$F(t) = -i\int_{t_0}^{t} e^{i\mathcal{L}_0 t'}\,\mathcal{L}_1\,\rho_0\,dt'. \tag{2.12}$$

On en déduit :

$$\delta\rho(t) = -i\int_{t_0}^{t} e^{-i\mathcal{L}_0 (t-t')}\,\mathcal{L}_1\,\rho_0\,dt'. \tag{2.13}$$

La simplification majeure provenant de l'hypothèse de linéarité est la présence dans l'exposant figurant dans l'équation (2.13) de l'opérateur de Liouville $\mathcal{L}_0$ associé au hamiltonien non perturbé H_0.

Nous allons maintenant préciser la signification de $\mathcal{L}_1\,\rho_0$ et l'expression de $\delta\rho(t)$. Les notations du cas quantique étant plus familières, c'est ce dernier que nous choisissons de développer ici. Le cas classique est traité dans l'Appendice 17.

On a :

$$\mathcal{L}_1\,\rho_0 = \frac{1}{\hbar}[H_1, \rho_0]. \tag{2.14}$$

On obtient donc

$$\delta\rho(t) = -\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} e^{-i\mathcal{L}_0(t-t')}\,[H_1, \rho_0]\,dt', \tag{2.15}$$

soit, en tenant compte de l'expression (2.2) de H_1,

$$\delta\rho(t) = \frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} a(t')\,e^{-i\mathcal{L}_0(t-t')}\,[A, \rho_0]\,dt'. \tag{2.16}$$

L'opérateur A, écrit en représentation de Schrödinger, ne dépend pas du temps.

Clairement, dans la formule (2.16), l'opérateur de Liouville $\mathcal{L}_0$ n'agit que sur A et pas sur ρ_0, puisque ρ_0 et H_0 commutent. On a donc :

$$\delta\rho(t) = \frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} a(t')\,[A^I(t'-t), \rho_0]\,dt'. \tag{2.17}$$

Dans l'expression ci-dessus, $A^I(t) = e^{i\mathcal{L}_0 t}A = e^{iH_0 t/\hbar}Ae^{-iH_0 t/\hbar}$ désigne l'opérateur A écrit en *représentation d'interaction* au temps t, c'est-à-dire en représentation de Heisenberg par rapport au hamiltonien non perturbé H_0.

Après passage à la limite $t_0 \to -\infty$, il vient :

$$\boxed{\delta\rho(t) = \frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{t} a(t')\,[A^I(t'-t), \rho_0]\,dt'.} \tag{2.18}$$

3. Calcul des valeurs moyennes des grandeurs physiques : fonction de réponse

3.1. Formule de Kubo pour la fonction de réponse quantique

On s'intéresse maintenant à l'effet de la perturbation décrite par le hamiltonien $H_1(t)$ sur l'évolution temporelle de la valeur moyenne hors d'équilibre $\langle B(t)\rangle_a$ d'une grandeur physique (observable) B. La notation $B(t)$ désigne la grandeur B en représentation de Heisenberg. L'équation d'évolution de $B(t)$ est

$$i\hbar\,\frac{dB(t)}{dt} = [B(t), H], \tag{3.1}$$

où H est le hamiltonien total en présence du champ extérieur. La valeur moyenne $\langle B(t)\rangle_a$ s'écrit aussi, en représentation de Schrödinger,

$$\langle B(t)\rangle_a = \mathrm{Tr}(\rho(t)B), \tag{3.2}$$

où $\rho(t)$ est l'opérateur densité en présence du champ extérieur.

Il vient, en utilisant la décomposition (2.7) de $\rho(t)$,

$$\langle B(t)\rangle_a = \langle B\rangle + \mathrm{Tr}(\delta\rho(t)\, B). \tag{3.3}$$

Dans l'équation ci-dessus, $\langle B\rangle = \mathrm{Tr}(\rho_0 B)$ désigne la valeur moyenne de B à l'équilibre thermodynamique. Nous supposons pour simplifier que la grandeur B est centrée, c'est-à-dire que $\langle B\rangle = 0$.

La correction $\delta\rho(t)$ à l'opérateur densité d'équilibre est donnée par la formule (2.18) et l'on obtient

$$\langle B(t)\rangle_a = \frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{t} a(t')\,\mathrm{Tr}\big([A^I(t'-t),\rho_0]\,B\big)\,dt', \tag{3.4}$$

ce qui se réécrit, en utilisant l'invariance de la trace par permutation circulaire des opérateurs,

$$\langle B(t)\rangle_a = \frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{t} a(t')\,\mathrm{Tr}\big([B,A^I(t'-t)]\rho_0\big)\,dt'. \tag{3.5}$$

La quantité $\mathrm{Tr}\big([B,A^I(t'-t)]\rho_0\big)$ figurant dans l'intégrand de l'équation (3.5) 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. On peut ainsi écrire :

$$\langle B(t)\rangle_a = \frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{t} a(t')\,\langle[B^I(t-t'),A]\rangle\,dt'. \tag{3.6}$$

Autrement dit, au premier ordre en perturbations, la réponse $\langle B(t)\rangle_a$ est de la forme

$$\langle B(t)\rangle_a = \int_{-\infty}^{\infty} a(t')\,\tilde\chi_{BA}(t-t')\,dt'. \tag{3.7}$$

La fonction de réponse linéaire $\tilde\chi_{BA}(t)$ ne dépend que des propriétés du système non perturbé. Elle s'exprime à l'aide d'une valeur moyenne à l'équilibre d'un commutateur de variables dynamiques[7],

$$\boxed{\tilde\chi_{BA}(t) = \frac{i}{\hbar}\,\theta(t)\,\langle[B^I(t),A]\rangle,} \tag{3.8}$$

[7] Tandis que $\langle B(t)\rangle_a$ désigne la valeur moyenne hors d'équilibre de B (la valeur moyenne d'équilibre de B ayant été supposée nulle), une quantité telle que $\langle[B^I(t),A]\rangle$ désigne une moyenne à l'équilibre d'un commutateur de variables dynamiques en représentation d'interaction. Aucune confusion n'étant possible, nous supprimerons dorénavant le suffixe I pour les opérateurs en représentation d'interaction figurant dans les fonctions de réponse et les fonctions de corrélation associées.

où $\theta(t)$ désigne la fonction de Heaviside, et $B^I(t) = e^{iH_0t/\hbar}Be^{-iH_0t/\hbar}$ l'opérateur B en représentation d'interaction au temps t. La relation (3.8) est la *formule de Kubo* pour la fonction de réponse.

Il est à noter que, si l'un ou l'autre des opérateurs A ou B commute avec H_0, la fonction de réponse $\tilde{\chi}_{BA}(t)$ s'annule.

3.2. Expression de la fonction de réponse quantique $\tilde{\chi}_{BA}(t)$ à l'aide des états propres et des valeurs propres de H_0.

En désignant par $\{|\phi_n\rangle\}$ une base d'états propres de H_0, d'énergies E_n (qui est aussi une base d'états propres de ρ_0, puisque ρ_0 et H_0 commutent), on peut réécrire l'expression (3.8) de la fonction de réponse quantique $\tilde{\chi}_{BA}(t)$ sous la forme

$$\tilde{\chi}_{BA}(t) = \frac{i}{\hbar}\,\theta(t)\sum_n \langle\phi_n|[B(t), A]\rho_0|\phi_n\rangle. \tag{3.9}$$

En désignant par $\Pi_n = \langle\phi_n|\rho_0|\phi_n\rangle$ la population à l'équilibre de l'état $|\phi_n\rangle$, on a :

$$\tilde{\chi}_{BA}(t) = \frac{i}{\hbar}\,\theta(t)\sum_{n,q}\Pi_n\,\left(B_{nq}A_{qn}e^{i\omega_{nq}t} - A_{nq}B_{qn}e^{i\omega_{qn}t}\right). \tag{3.10}$$

Dans l'expression (3.10), les quantités $\omega_{nq} = (E_n - E_q)/\hbar$ sont les fréquences angulaires de Bohr du système. On peut aussi écrire, en intervertissant les indices n et q dans la deuxième somme,

$$\boxed{\tilde{\chi}_{BA}(t) = \frac{i}{\hbar}\,\theta(t)\sum_{n,q}(\Pi_n - \Pi_q)\,B_{nq}A_{qn}e^{i\omega_{nq}t}.} \tag{3.11}$$

La fonction de réponse quantique $\tilde{\chi}_{BA}(t)$ apparaît donc comme une superposition d'exponentielles oscillant aux fréquences angulaires de Bohr du système.

Pour un système fini, le spectre de H_0 est discret. La fonction de réponse est alors une somme dénombrable de fonctions périodiques. Une telle fonction ne tend pas vers zéro lorsque $t \to \infty$: un système fini possède donc une mémoire infiniment longue[8]. Nous allons illustrer cette propriété de la fonction de réponse sur deux exemples.

• Oscillateur harmonique

La fonction de réponse $\tilde{\chi}_{xx}(t)$ d'un oscillateur harmonique non amorti de masse m et de fréquence angulaire propre ω_0 est une fonction sinusoïdale oscillant à la fréquence angulaire ω_0 :

$$\tilde{\chi}_{xx}(t) = \theta(t)\,\frac{\sin\omega_0 t}{m\omega_0}. \tag{3.12}$$

[8] Il s'agit ici d'un système fini décrit par un hamiltonien. Ceci exclut un système tel que l'oscillateur amorti par frottement fluide, pour lequel la fonction de réponse tend vers zéro lorsque $t{\to}\infty$.

• 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. Au chapitre 15, nous avons effectué un calcul direct de cette fonction de réponse, en supposant que l'atome non perturbé se trouve initialement dans son état fondamental $|\phi_0\rangle$. L'opérateur densité correspondant est donc le projecteur $\rho_0 = |\phi_0\rangle\langle\phi_0|$. En d'autres termes, il s'agit d'un calcul à température nulle.

Les expressions (3.8) et (3.11) de la fonction de réponse s'écrivent simplement dans ce cas

$$\tilde{\chi}_{BA}(t) = \frac{i}{\hbar}\,\theta(t)\,\langle\phi_0|[B(t),A]|\phi_0\rangle \tag{3.13}$$

et, les populations des différents niveaux étant $\Pi_0 = 1, \Pi_{n\neq 0} = 0$,

$$\tilde{\chi}_{BA}(t) = \frac{i}{\hbar}\,\theta(t)\sum_n \left(B_{0n}A_{n0}e^{i\omega_{0n}t} - A_{0n}B_{n0}e^{i\omega_{n0}t}\right). \tag{3.14}$$

Ainsi, la fonction de réponse $\tilde{\chi}_{xx}(t)$ de l'atome, initialement dans son état fondamental $|\phi_0\rangle$, et perturbé par un champ électrique, est

$$\tilde{\chi}_{xx}(t) = \theta(t)\,\frac{2}{\hbar}\sum_n |\langle\phi_0|x|\phi_n\rangle|^2\,\sin\omega_{n0}t, \tag{3.15}$$

en accord avec le résultat obtenu par un calcul direct (formule (6.13) du chapitre 15).

4. Relation avec la fonction de corrélation canonique de Kubo

Les expressions (3.8) ou (3.11) de la fonction de réponse $\tilde{\chi}_{BA}(t)$ ne font pas appel à la forme explicite de ρ_0. Or cette forme est connue : le système étant supposé initialement en équilibre avec un thermostat à la température T, ρ_0 est l'opérateur densité canonique (2.1). Corrélativement, la population à l'équilibre de l'état $|\phi_n\rangle$ est

$$\Pi_n = Z^{-1}\,e^{-\beta E_n}. \tag{4.1}$$

Dans ces conditions, la valeur moyenne $\langle[B(t),A]\rangle$ intervenant dans l'expression (3.8) peut s'exprimer comme une fonction de corrélation à l'équilibre de variables dynamiques. Nous allons développer ici le calcul quantique, le cas classique étant traité dans l'Appendice 17.

Pour calculer la valeur moyenne $\langle[B(t),A]\rangle = \mathrm{Tr}\big([A,\rho_0]\,B(t)\big)$, nous allons utiliser l'identité

$$[A, e^{-\beta H_0}] = e^{-\beta H_0}\int_0^\beta e^{\lambda H_0}\,[H_0,A]\,e^{-\lambda H_0}\,d\lambda, \tag{4.2}$$

qu'il est possible de vérifier facilement en calculant les éléments de matrice des deux membres sur la base $\{|\phi_n\rangle\}$. Compte tenu de cette relation ainsi que de l'équation d'évolution de l'opérateur A en représentation d'interaction, $i\hbar\dot{A} = [A, H_0]$, on peut écrire

$$[A, \rho_0] = -i\hbar\, \rho_0 \int_0^\beta e^{\lambda H_0}\, \dot{A}\, e^{-\lambda H_0}\, d\lambda. \tag{4.3}$$

La fonction de réponse apparaît ainsi sous la forme

$$\tilde{\chi}_{BA}(t) = \theta(t) \int_0^\beta \langle e^{\lambda H_0}\, \dot{A}\, e^{-\lambda H_0}\, B(t)\rangle\, d\lambda. \tag{4.4}$$

La *fonction de corrélation canonique* de Kubo, $\tilde{K}_{BA}(t)$, est définie par

$$\boxed{\tilde{K}_{BA}(t) = \frac{1}{\beta} \int_0^\beta \langle A(-i\hbar\lambda) B(t)\rangle\, d\lambda,} \tag{4.5}$$

où $A(-i\hbar\lambda) = e^{\lambda H_0} A e^{-i\lambda H_0}$ est l'opérateur A en représentation d'interaction au temps imaginaire $-i\hbar\lambda$.

L'expression (4.4) de la fonction de réponse montre que celle-ci s'exprime simplement à l'aide de la fonction de corrélation canonique $\tilde{K}_{B\dot{A}}(t)$:

$$\boxed{\tilde{\chi}_{BA}(t) = \beta\, \theta(t)\, \tilde{K}_{B\dot{A}}(t).} \tag{4.6}$$

5. Généralisation aux phénomènes non uniformes

La formule de Kubo pour la fonction de réponse se généralise naturellement au cas où le système est perturbé par un champ non homogène $a(\boldsymbol{r}, t)$. La perturbation est alors décrite par un hamiltonien de la forme

$$H_1(t) = -\int a(\boldsymbol{r}, t)\, A(\boldsymbol{r})\, d\boldsymbol{r}. \tag{5.1}$$

La réponse est à la fois non locale et retardée. Dans le domaine linéaire, la moyenne hors d'équilibre d'une grandeur centrée $B(\boldsymbol{r})$ s'écrit

$$\langle B(\boldsymbol{r}, t)\rangle_a = \int d\boldsymbol{r}' \int_{-\infty}^{\infty} dt'\, \tilde{\chi}_{BA}(\boldsymbol{r}, t; \boldsymbol{r}', t')\, a(\boldsymbol{r}', t'). \tag{5.2}$$

La fonction de réponse est donnée par la formule de Kubo suivante,

$$\boxed{\tilde{\chi}_{BA}(\boldsymbol{r}, t; \boldsymbol{r}', t') = \frac{i}{\hbar}\, \theta(t - t')\, \langle [B(\boldsymbol{r}, t), A(\boldsymbol{r}', t')]\rangle,} \tag{5.3}$$

généralisation naturelle de la formule (3.8). La fonction de réponse $\tilde{\chi}_{BA}(\boldsymbol{r}, t; \boldsymbol{r}', t')$ ne dépend que de $t-t'$. Si le système non perturbé est invariant par translation dans l'espace, $\tilde{\chi}_{BA}(\boldsymbol{r}, t; \boldsymbol{r}', t')$ ne dépend pas séparément de $\boldsymbol{r}$ et de $\boldsymbol{r}'$, mais seulement de la différence $\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'$.

Pour conclure ce chapitre sur la fonction de réponse, insistons sur le fait que, dans la théorie de la réponse linéaire, la réponse du système à une excitation extérieure, traduisant donc une situation *hors d'équilibre*, s'exprime en fonction de certaines moyennes à deux temps *dans l'état d'équilibre*, c'est-à-dire en fonction de corrélations à l'équilibre. L'entrée est la force appliquée $a(\boldsymbol{r}, t)$, couplée à l'opérateur $A(\boldsymbol{r})$, et la sortie $\langle B(\boldsymbol{r}, t)\rangle$, linéaire pour des excitations faibles, est calculée à l'aide d'une fonction de réponse $\tilde{\chi}_{BA}(\boldsymbol{r}, t; \boldsymbol{r}', t')$, causale et invariante par translation dans le temps (et, éventuellement, dans l'espace).

Appendice 17
Fonction de réponse classique

Les formules classiques pour la correction du premier ordre à la fonction de distribution $\delta\rho(t)$ et pour la fonction de réponse $\tilde{\chi}_{BA}(t)$ sont simples à obtenir. Elles se déduisent des formules quantiques associées par la correspondance entre commutateurs et crochets de Poisson :

$$\boxed{\{,\} \leftrightarrow \frac{i}{\hbar}\,[,].} \tag{A.17.1}$$

Néanmoins, il est intéressant de les établir directement. Nous nous limitons ici au cas des systèmes spatialement homogènes.

1. Expression de $\boldsymbol{\delta\rho(t)}$ en mécanique classique

On a :

$$\mathcal{L}_1\,\rho_0 = -i\{H_1, \rho_0\}. \tag{A.17.2}$$

Par suite :

$$\delta\rho(t) = -\int_{t_0}^{t} e^{-i\mathcal{L}_0(t-t')}\,\{H_1, \rho_0\}\,dt'. \tag{A.17.3}$$

En tenant compte de l'expression (2.2) de H_1, il vient :

$$\delta\rho(t) = \int_{t_0}^{t} a(t')\,e^{-i\mathcal{L}_0(t-t')}\,\{A, \rho_0\}\,dt'. \tag{A.17.4}$$

Ici également, l'opérateur de Liouville $\mathcal{L}_0$ n'agit que sur A et pas sur ρ_0. On a donc

$$\delta\rho(t) = \int_{t_0}^{t} a(t')\{A^I(t'-t), \rho_0\}\,dt', \tag{A.17.5}$$

où $A^I(t) = e^{i\mathcal{L}_0 t}A$ désigne la variable dynamique A écrite dans l'analogue classique de la représentation d'interaction. Après passage à la limite $t_0 \to -\infty$, il vient :

$$\delta\rho(t) = \int_{-\infty}^{t} a(t')\{A^I(t'-t), \rho_0\}\,dt'. \tag{A.17.6}$$

2. Fonction de réponse classique

La grandeur B étant supposée centrée, sa valeur moyenne en présence du champ extérieur est

$$\langle B(t)\rangle_a = \frac{1}{N!h^{3N}} \int \delta\rho(t) B \, dq \, dp. \tag{A.17.7}$$

Il vient, en utilisant l'expression (A.17.6) de $\delta\rho(t)$,

$$\langle B(t)\rangle_a = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{-\infty}^{t} a(t') \, dt' \int \{A^I(t'-t), \rho_0\} B \, dq \, dp. \tag{A.17.8}$$

On utilise alors la propriété suivante des crochets de Poisson,

$$\int \{A, \rho_0\} B \, dq \, dp = - \int \{A, B\} \rho_0 \, dq \, dp, \tag{A.17.9}$$

qui se démontre facilement par intégration par parties[9]. On obtient ainsi

$$\langle B(t)\rangle_a = \frac{1}{N!h^{3N}} \int_{-\infty}^{t} a(t') \, dt' \int \{B, A^I(t'-t)\} \rho_0 \, dq \, dp, \tag{A.17.10}$$

soit encore, par translation des arguments temporels de la fonction de corrélation d'équilibre $\langle \{B, A^I(t'-t)\}\rangle = (1/N!h^{3N}) \int \{B, A^I(t'-t)\} \rho_0 \, dq \, dp$ figurant dans l'intégrand de l'équation (A.17.10),

$$\langle B(t)\rangle_a = \int_{-\infty}^{t} a(t') \, \langle \{B^I(t-t'), A\}\rangle \, dt'. \tag{A.17.11}$$

Ainsi, la fonction de réponse linéaire classique

$$\boxed{\tilde{\chi}_{BA}(t) = \theta(t) \, \langle \{B(t), A\}\rangle} \tag{A.17.12}$$

s'exprime à l'aide d'une valeur moyenne à l'équilibre d'un crochet de Poisson de variables dynamiques[10].

3. Expression à l'aide d'une fonction de corrélation

La fonction de distribution ρ_0 correspondant à l'équilibre canonique, la fonction de réponse peut se mettre sous la forme

$$\boxed{\tilde{\chi}_{BA}(t) = \beta \, \theta(t) \, \langle B(t) \dot{A}\rangle.} \tag{A.17.13}$$

---

[9] Voir le chapitre 6.

[10] Voir la note 7.

La fonction de réponse $\tilde{\chi}_{BA}(t)$, donnée par la formule $(A.17.12)$, fait en effet intervenir la valeur moyenne

$$\langle \{B(t), A\} \rangle = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \{B(t), A\} \, \rho_0 \, dq \, dp = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \{A, \rho_0\} \, B(t) \, dq \, dp. \tag{A.17.14}$$

On a, par définition des crochets de Poisson,

$$\{A, \rho_0\} = \sum_i \frac{\partial A}{\partial p_i} \frac{\partial \rho_0}{\partial q_i} - \frac{\partial A}{\partial q_i} \frac{\partial \rho_0}{\partial p_i}, \tag{A.17.15}$$

où l'indice i repère les différents degrés de liberté du système de hamiltonien H_0. Lorsque ρ_0 est la fonction de distribution canonique, on a

$$\frac{\partial \rho_0}{\partial q_i} = -\beta \rho_0 \frac{\partial H_0}{\partial q_i}, \qquad \frac{\partial \rho_0}{\partial p_i} = -\beta \rho_0 \frac{\partial H_0}{\partial p_i}, \tag{A.17.16}$$

soit

$$\{A, \rho_0\} = -\beta \, \rho_0 \, \{A, H_0\}. \tag{A.17.17}$$

Compte tenu de l'équation d'évolution de la variable dynamique A,

$$\dot{A} = \{H_0, A\}, \tag{A.17.18}$$

l'équation $(A.17.17)$ peut se réécrire

$$\{A, \rho_0\} = \beta \, \rho_0 \, \dot{A}. \tag{A.17.19}$$

On obtient finalement

$$\langle \{B(t), A\} \rangle = \beta \, \langle \dot{A} B(t) \rangle, \tag{A.17.20}$$

ce qui démontre la relation $(A.17.13)$. Cette dernière formule se déduit d'ailleurs facilement de l'expression quantique correspondante (4.7) : 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 $\langle \dot{A} B(t) \rangle$.

Bibliographie

P.M. Chaikin et T.C. Lubensky, *Principles of condensed matter physics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.

C. Cohen-Tannoudji, *Cours du Collège de France*, non publié, 1977–1978.

S. Dattagupta, *Relaxation phenomena in condensed matter physics*, Academic Press, Orlando, 1987.

D. Forster, *Hydrodynamic fluctuations, broken symmetries, and correlation functions*, Addison-Wesley, Reading, 1990.

R. Kubo, *Statistical-mechanical theory of irreversible processes. I. General theory and simple applications to magnetic and conduction problems*, J. Phys. Soc. Japan **12**, 570 (1957).

R. Kubo, M. Toda et N. Hashitsume, *Statistical physics II : nonequilibrium statistical mechanics*, Seconde édition, Springer-Verlag, Berlin, 1991.

P.C. Martin, *Measurements and correlation functions*, Cours des Houches 1967, Éditeurs C. De Witt et R. Balian, Gordon and Breach, New York, 1968.

M. Plischke et B. Bergersen, *Equilibrium statistical physics*, Seconde édition, World Scientific, Singapour, 1994.

18. Théorie de la réponse linéaire (2) : susceptibilité et relaxation

1. Susceptibilité généralisée

Comme nous l'avons vu au chapitre 15, la réponse $\langle B(t)\rangle_a$ à un champ appliqué $a(t)$ de composante de Fourier $a(\omega) = \int a(t)\, e^{i\omega t}\, dt$, conjugué d'une grandeur A, a pour composante de Fourier

$$\langle B(\omega)\rangle_a = \chi_{BA}(\omega)\, a(\omega). \tag{1.1}$$

La *susceptibilité généralisée* $\chi_{BA}(\omega)$ est définie par[1]

$$\chi_{BA}(\omega) = \lim_{\epsilon\to 0^+} \chi_{BA}(\omega + i\epsilon), \tag{1.2}$$

où

$$\chi_{BA}(\omega + i\epsilon) = \int_0^\infty \tilde{\chi}_{BA}(t)\, e^{i\omega t}\, e^{-\epsilon t}\, dt. \tag{1.3}$$

La susceptibilité généralisée $\chi_{BA}(\omega)$ est la transformée de Fourier – au sens des distributions – de la fonction de réponse $\tilde{\chi}_{BA}(t)$.

On dispose, grâce aux formules de Kubo (formule (3.8) du chapitre 17 dans le cas quantique et formule analogue (A.17.12) du chapitre 17 dans le cas classique), d'une expression explicite de la fonction de réponse $\tilde{\chi}_{BA}(t)$. Pour un système quantique, on peut trouver une expression de la fonction de réponse faisant intervenir les états propres et les valeurs propres de H_0 (formule (3.11) du chapitre 17). Il lui correspond l'expression suivante de $\chi_{BA}(\omega)$:

$$\boxed{\chi_{BA}(\omega) = \frac{1}{\hbar} \sum_{n,q} (\Pi_n - \Pi_q)\, B_{nq} A_{qn} \lim_{\epsilon\to 0^+} \frac{1}{\omega_{qn} - \omega - i\epsilon}.} \tag{1.4}$$

[1] Voir le chapitre 15.

Rappelons qu'il est possible, lorsque z est l'affixe d'un point du demi-plan complexe supérieur, de définir la transformée de Fourier-Laplace $\chi_{BA}(z)$ de $\tilde{\chi}_{BA}(t)$ par l'intégrale

$$\chi_{BA}(z) = \int_0^\infty \tilde{\chi}_{BA}(t)\, e^{izt}\, dt, \qquad \Im m\, z > 0. \tag{1.5}$$

Ensuite, en utilisant une fois encore pour $\tilde{\chi}_{BA}(t)$ la formule (3.11) du chapitre 17, on obtient :

$$\boxed{\chi_{BA}(z) = \frac{1}{\hbar} \sum_{n,q} (\Pi_n - \Pi_q)\, B_{nq} A_{qn}\, \frac{1}{\omega_{qn} - z}.} \tag{1.6}$$

Cette expression fait clairement apparaître les singularités de $\chi_{BA}(z)$: à chaque fréquence angulaire de Bohr ω_{qn} du système est associé un pôle sur l'axe réel.

Dans un système fini décrit par un hamiltonien, ces pôles restent séparés les uns des autres par une distance minimale. Il est alors possible de définir $\chi_{BA}(z)$ dans tout le plan complexe – à l'exception des pôles – par prolongement analytique direct de la formule (1.6). Par exemple, pour un oscillateur harmonique non amorti de masse m et de fréquence angulaire propre ω_0, on a, pour tout $z \neq \pm\,\omega_0$,

$$\chi_{xx}(z) = \frac{1}{2m\omega_0} \left[-\frac{1}{z - \omega_0} + \frac{1}{z + \omega_0} \right]. \tag{1.7}$$

De même, pour un atome, initialement dans son état fondamental $|\phi_0\rangle$, et perturbé par un champ électrique, on a, pour tout $z \neq \pm\,\omega_{n0}$,

$$\chi_{xx}(z) = \frac{1}{\hbar} \sum_n |\langle \phi_0 | x | \phi_n \rangle|^2 \left[-\frac{1}{z - \omega_{n0}} + \frac{1}{z + \omega_{n0}} \right]. \tag{1.8}$$

Lorsque la taille du système tend vers l'infini, les pôles se resserrent, et, à la limite d'un système infini, forment un continuum. L'ensemble discret de pôles devient alors une coupure. Il est important dans ce cas d'introduire une fonction caractérisant la densité de pôles sur l'axe réel en fonction de ω : c'est la *densité spectrale* $\xi_{BA}(\omega)$.

2. Densité spectrale

2.1. Définition

On appelle densité spectrale la fonction

$$\boxed{\xi_{BA}(\omega) = \frac{\pi}{\hbar} \sum_{n,q} (\Pi_n - \Pi_q)\, B_{nq} A_{qn}\, \delta(\omega_{qn} - \omega).} \tag{2.1}$$

Comme la fonction de réponse, la densité spectrale s'annule si l'un ou l'autre des opérateurs A ou B commute avec H_0. Par ailleurs, on a la propriété :

$$\xi^*_{BA}(\omega) = \xi_{A^\dagger B^\dagger}(\omega). \tag{2.2}$$

La transformée de Fourier inverse de la densité spectrale, notée $\tilde{\xi}_{BA}(t)$, est, par définition,

$$\tilde{\xi}_{BA}(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \xi_{BA}(\omega)\, e^{-i\omega t}\, d\omega. \tag{2.3}$$

En reportant dans cette formule l'expression (2.1) de $\xi_{BA}(\omega)$, on vérifie que

$$\tilde{\xi}_{BA}(t) = \frac{1}{2\hbar}\, \langle [B(t), A] \rangle. \tag{2.4}$$

La fonction $\tilde{\xi}_{BA}(t)$ est donc, au facteur $1/2\hbar$ près, la valeur moyenne à l'équilibre du commutateur $[B(t), A]$. En comparant avec l'expression de la fonction de réponse obtenue au chapitre 17 (formule (3.8)), on vérifie que

$$\boxed{\tilde{\chi}_{BA}(t) = 2i\theta(t)\, \tilde{\xi}_{BA}(t).} \tag{2.5}$$

2.2. Représentation spectrale de $\chi_{BA}(z)$

L'expression (1.6) de $\chi_{BA}(z)$ permet d'écrire, pour $\Im m(z) > 0$,

$$\boxed{\chi_{BA}(z) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\xi_{BA}(\omega)}{\omega - z}\, d\omega.} \tag{2.6}$$

Il est possible d'utiliser la représentation spectrale (2.6) pour définir $\chi_{BA}(z)$, non seulement dans le demi-plan supérieur, mais également dans le demi-plan inférieur – à la différence de la formule (1.5), qui, elle, n'est applicable que pour $\Im m\, z > 0$. On a la propriété, valable pour tout z en dehors de l'axe réel,

$$\chi^*_{BA}(z) = \chi_{A^\dagger B^\dagger}(z^*). \tag{2.7}$$

Sur l'axe réel, on a, d'après les formules (1.2) et (2.6),

$$\chi_{BA}(\omega) = \frac{1}{\pi} \lim_{\epsilon \to 0^+} \int \frac{\xi_{BA}(\omega')}{\omega' - \omega - i\epsilon}\, d\omega'. \tag{2.8}$$

La fonction $\chi_{BA}(z)$ atteint des valeurs différentes de part et d'autre de la coupure :

$$\lim_{\epsilon \to 0^+} \chi_{BA}(\omega + i\epsilon) \neq \lim_{\epsilon \to 0^+} \chi_{BA}(\omega - i\epsilon). \tag{2.9}$$

On vérifie facilement[2] que

$$\lim_{\epsilon\to 0^+}\big(\chi_{BA}(\omega+i\epsilon)-\chi_{BA}(\omega-i\epsilon)\big)=2i\,\xi_{BA}(\omega). \tag{2.10}$$

La densité spectrale $\xi_{BA}(\omega)$ représente donc, au facteur $1/2i$ près, la différence entre les valeurs prises par $\chi_{BA}(z)$ au bord supérieur et au bord inférieur de la coupure au point d'abscisse ω.

On peut analyser plus en détail la formule (2.10). Le premier terme n'est autre que $\chi_{BA}(\omega)$. Le second terme contient $\chi_{BA}(\omega-i\epsilon)=\chi^*_{A^\dagger B^\dagger}(\omega+i\epsilon)$. Par suite,

$$\lim_{\epsilon\to 0^+}\chi_{BA}(\omega-i\epsilon)=\chi^*_{A^\dagger B^\dagger}(\omega), \tag{2.11}$$

et la formule (2.10) pour la densité spectrale $\xi_{BA}(\omega)$ s'écrit

$$\xi_{BA}(\omega)=\frac{1}{2i}\big[\chi_{BA}(\omega)-\chi^*_{A^\dagger B^\dagger}(\omega)\big]. \tag{2.12}$$

Comme les susceptibilités $\chi_{BA}(\omega)$ et $\chi_{A^\dagger B^\dagger}(\omega)$ ne sont pas en général égales, la densité spectrale $\xi_{BA}(\omega)$ ne s'identifie pas en général avec la partie imaginaire de $\chi_{BA}(\omega)$. Toutefois, dans le cas particulier où $B\equiv A^\dagger$, on a

$$\boxed{\xi_{A^\dagger A}(\omega)=\Im m\,\chi_{A^\dagger A}(\omega)=\chi''_{A^\dagger A}(\omega).} \tag{2.13}$$

Ce cas se présente lorsque l'on cherche à étudier la réponse d'une grandeur A (représentée par un opérateur hermitique) à son champ extérieur conjugué, par exemple dans l'étude de la polarisation électrique ou de l'aimantation.

2.3. Exemples

Dans le cas d'un système fini, $\xi_{BA}(\omega)$ est une somme dénombrable de distributions de Dirac. Ce n'est donc pas une fonction, mais une distribution. Par exemple, pour un oscillateur harmonique non amorti de masse m et de fréquence angulaire propre ω_0, on a :

$$\xi_{xx}(\omega)=\chi''_{xx}(\omega)=\frac{\pi}{2m\omega_0}\,[\delta(\omega-\omega_0)-\delta(\omega+\omega_0)]. \tag{2.14}$$

De même, la densité spectrale $\xi_{xx}(\omega)$ pour un atome, initialement dans son état fondamental $|\phi_0\rangle$, et perturbé par un champ électrique, s'écrit

$$\xi_{xx}(\omega)=\chi''_{xx}(\omega)=\frac{1}{\hbar}\sum_n|\langle\phi_0|x|\phi_n\rangle|^2\,[\delta(\omega-\omega_{n0})-\delta(\omega+\omega_{n0})]. \tag{2.15}$$

---

[2] On utilise la formule

$$\lim_{\epsilon\to 0^+}\frac{1}{\omega'-\omega\pm i\epsilon}=\mathrm{vp}\frac{1}{\omega'-\omega}\mp i\pi\delta(\omega'-\omega).$$

3. Relaxation

Dans 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, et l'on mesure alors la relaxation d'une grandeur physique B, c'est-à-dire la décroissance de la valeur moyenne hors d'équilibre $\langle B(t)\rangle_a$. Par exemple, dans une substance paramagnétique aimantée par l'application d'un champ magnétique, on supprime le champ et l'on mesure la relaxation vers zéro de l'aimantation.

Pour décrire un tel comportement temporel du champ appliqué, on peut par exemple prendre celui-ci sous la forme

$$a(t) = a\, e^{\eta t}\, \theta(-t), \qquad \eta > 0. \tag{3.1}$$

À l'instant initial, pris égal à $-\infty$, le système est en équilibre thermodynamique avec un thermostat. On isole alors le système du thermostat et on établit le champ $a(t)$, qui atteint sa valeur finale a en un temps caractéristique de l'ordre de η^{-1} (Fig. 1). Le système s'écarte ainsi progressivement de l'état d'équilibre initial.

Fig. 1. La perturbation $a(t)$ en fonction du temps

Dans la limite $\eta \to 0^+$, la perturbation, variant extrêmement lentement, est établie adiabatiquement. L'état hors d'équilibre atteint par le système à l'instant $t = 0$ (et, par suite, la valeur moyenne $\langle B(0)\rangle_a$), peut être déterminé à l'aide de la susceptibilité statique $\chi_{BA}(\omega = 0)$.

À l'instant $t = 0$, on coupe brusquement le champ $a(t)$. Le système évolue alors librement, c'est-à-dire sous l'effet du hamiltonien non perturbé H_0 seul. Le comportement de $\langle B(t)\rangle_a$ pour $t > 0$ décrit la relaxation de la grandeur B à partir de l'état hors d'équilibre atteint à $t = 0$.

3.1. Détermination de $\langle B(t)\rangle_a$

La valeur moyenne $\langle B(t)\rangle_a$ de la grandeur B, supposée centrée, est donnée en régime linéaire par

$$\langle B(t)\rangle_a = a \int_{-\infty}^{\infty} e^{\eta t'}\,\theta(-t')\,\tilde{\chi}_{BA}(t-t')\,dt', \tag{3.2}$$

c'est-à-dire

$$\langle B(t)\rangle_a = a\,e^{\eta t} \int_{t}^{\infty} \tilde{\chi}_{BA}(t')\,e^{-\eta t'}\,dt'. \tag{3.3}$$

Pour $t \leq 0$, la formule (3.3) se réduit à

$$\langle B(t)\rangle_a = a\,e^{\eta t} \int_{0}^{\infty} \tilde{\chi}_{BA}(t')\,e^{-\eta t'}\,dt'. \tag{3.4}$$

Jusqu'ici, η est fixé, et représente l'inverse du temps d'établissement du champ appliqué. À la limite $\eta \to 0^+$, on obtient le résultat attendu selon lequel $\langle B(t=0)\rangle_a$ est le produit de l'amplitude a par la susceptibilité statique $\chi_{BA}(\omega=0)$:

$$\boxed{\langle B(t=0)\rangle_a = a\,\chi_{BA}(\omega=0).} \tag{3.5}$$

Pour $t \geq 0$ et η fixé, on peut réécrire la formule (3.3) sous la forme d'une différence de deux termes :

$$\langle B(t)\rangle_a = a\,e^{\eta t} \int_{0}^{\infty} \tilde{\chi}_{BA}(t')\,e^{-\eta t'}\,dt' - a\,e^{\eta t} \int_{0}^{t} \tilde{\chi}_{BA}(t')\,e^{-\eta t'}\,dt'. \tag{3.6}$$

Dans la limite $\eta \to 0^+$, on obtient

$$\langle B(t)\rangle_a = a\,\chi_{BA}(\omega=0) - a \int_{0}^{t} \tilde{\chi}_{BA}(t')\,dt'. \tag{3.7}$$

On utilise ici la formule (4.6) du chapitre 17, qui permet d'exprimer la fonction de réponse $\tilde{\chi}_{BA}(t)$ à l'aide de la fonction de corrélation canonique $\tilde{K}_{B\dot{A}}(t)$. Grâce aux propriétés des fonctions de corrélation à l'équilibre[3], cette expression de la fonction de réponse peut être réécrite, de manière équivalente, sous la forme

$$\tilde{\chi}_{BA}(t) = -\,\theta(t) \int_{0}^{\beta} \langle A(-i\hbar\lambda)\dot{B}(t)\rangle\,d\lambda. \tag{3.8}$$

[3] Voir le chapitre 16.

En effectuant l'intégration sur le temps, on obtient

$$\int_0^t \tilde{\chi}_{BA}(t')\, dt' = \int_0^\beta \langle A(-i\hbar\lambda)B\rangle\, d\lambda - \int_0^\beta \langle A(-i\hbar\lambda)B(t)\rangle\, d\lambda. \tag{3.9}$$

Par suite, pour $t \geq 0$, la valeur moyenne hors d'équilibre $\langle B(t)\rangle_a$ est donnée par

$$\boxed{\langle B(t)\rangle_a = a\,\chi_{BA}(\omega = 0) + a\int_0^\beta \langle A(-i\hbar\lambda)B(t)\rangle\, d\lambda - a\int_0^\beta \langle A(-i\hbar\lambda)B\rangle\, d\lambda.} \tag{3.10}$$

Pour aller plus loin, il faut calculer explicitement $\chi_{BA}(\omega = 0)$.

3.2. Calcul de la susceptibilité statique $\chi_{BA}(\omega = 0)$

On utilise la représentation spectrale de $\chi_{BA}(\omega = 0)$:

$$\chi_{BA}(\omega = 0) = \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\xi_{BA}(\omega)}{\omega}\, d\omega. \tag{3.11}$$

Tenant compte de ce que, dans l'expression (2.1) de $\xi_{BA}(\omega)$ sous la forme d'une double somme, seuls les termes avec $n \neq q$ ont une contribution non nulle, on peut écrire

$$\frac{1}{\pi}\frac{\xi_{BA}(\omega)}{\omega} = \frac{1}{\hbar}\sum_{n\neq q}(\Pi_n - \Pi_q)B_{nq}A_{qn}\frac{1}{\omega_{qn}}\,\delta(\omega_{qn} - \omega). \tag{3.12}$$

Il est commode à ce stade d'introduire les parties diagonales A^0 et B^0 de A et de B sur la base propre de H_0, et d'écrire l'expression (3.12) sous la forme

$$\frac{1}{\pi}\frac{\xi_{BA}(\omega)}{\omega} = \frac{1}{\hbar}\sum_{n,q}(\Pi_n - \Pi_q)(B_{nq} - B^0_{nq})(A_{qn} - A^0_{qn})\frac{1}{\omega_{qn}}\,\delta(\omega_{qn} - \omega), \tag{3.13}$$

où la double somme ne contient plus la restriction $n \neq q$.

Les populations d'équilibre sont les populations d'équilibre canonique. Il vient donc

$$\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\xi_{BA}(\omega)}{\omega}\, d\omega = Z^{-1}\sum_{n,q}\frac{e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_q}}{E_q - E_n}\,(B_{nq} - B^0_{nq})(A_{qn} - A^0_{qn}). \tag{3.14}$$

En utilisant ensuite l'identité

$$\frac{e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_q}}{E_q - E_n} = e^{-\beta E_q}\int_0^\beta e^{\lambda(E_q - E_n)}\, d\lambda, \tag{3.15}$$

on obtient

$$\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\xi_{BA}(\omega)}{\omega}\,d\omega = \int_0^\beta d\lambda\, Z^{-1}\sum_{n,q} e^{-\beta E_q}\, e^{\lambda(E_q-E_n)}\,(B_{nq}-B^0_{nq})(A_{qn}-A^0_{qn}), \tag{3.16}$$

c'est-à-dire

$$\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\xi_{BA}(\omega)}{\omega}\,d\omega = \int_0^\beta \langle e^{\lambda H_0}\,(A-A^0)\,e^{-\lambda H_0}\,(B-B^0)\rangle\,d\lambda. \tag{3.17}$$

On reconnaît dans le membre de droite, à un facteur β près, la fonction de corrélation canonique $\tilde{K}_{B-B^0,A-A^0}(t=0)$. On a donc

$$\boxed{\chi_{BA}(\omega=0) = \beta\,\tilde{K}_{B-B^0,A-A^0}(t=0).} \tag{3.18}$$

De plus, comme

$$\langle e^{\lambda H_0}(A-A^0)e^{-\lambda H_0}(B-B^0)\rangle = \langle A(-i\hbar\lambda)B\rangle - \langle A^0B^0\rangle, \tag{3.19}$$

on peut aussi écrire

$$\boxed{\chi_{BA}(\omega=0) = \int_0^\beta \langle A(-i\hbar\lambda)B\rangle\,d\lambda - \beta\,\langle A^0B^0\rangle.} \tag{3.20}$$

3.3. Expression de $\langle B(t)\rangle_a$ pour $t \geq 0$ à l'aide de la fonction de relaxation

Introduisant l'expression (3.20) de $\chi_{BA}(\omega=0)$ dans la formule (3.10) pour $\langle B(t)\rangle_a$ pour $t \geq 0$, on obtient

$$\langle B(t)\rangle_a = a\int_0^\beta \langle A(-i\hbar\lambda)B(t)\rangle\,d\lambda - \beta\,\langle A^0B^0\rangle, \tag{3.21}$$

soit

$$\boxed{\langle B(t)\rangle_a = a\,\beta\,\tilde{K}_{B-B^0,A-A^0}(t).} \tag{3.22}$$

La relaxation de la valeur moyenne de la grandeur B pour $t \geq 0$ fait donc intervenir la fonction de corrélation canonique $\tilde{K}_{B-B^0,A-A^0}(t)$, qui, pour cette raison, est appelée *fonction de relaxation*. La formule (3.22) est la *formule de Kubo* pour la relaxation.

On retrouve le fait que, si l'un ou l'autre des opérateurs A ou B commute avec H_0, la valeur moyenne $\langle B(t)\rangle_a$ s'annule.

3.4. Calcul de la transformée de Fourier-Laplace $\langle B(z)\rangle_a$ de $\langle B(t)\rangle_a$

Certains problèmes de relaxation en régime linéaire peuvent se traiter en cherchant tout d'abord à obtenir la transformée de Fourier-Laplace de $\langle B(t)\rangle_a$. Cette transformée de Fourier-Laplace est définie comme

$$\langle B(z)\rangle_a = \int_0^\infty \langle B(t)\rangle_a \, e^{izt} \, dt, \qquad \Im m \, z > 0. \tag{3.23}$$

Dans certains problèmes, par exemple en hydrodynamique[4], il est en effet possible de calculer directement $\langle B(z)\rangle_a$ à partir des équations linéarisées du mouvement. Cette quantité une fois connue, on "remonte" à $\langle B(t)\rangle_a$ par transformation inverse de Laplace.

Par ailleurs, dans le domaine linéaire, il est aussi possible de calculer $\langle B(z)\rangle_a$ à partir de l'expression (3.7) de $\langle B(t)\rangle_a$ pour $t > 0$. Il vient ainsi

$$\boxed{\langle B(z)\rangle_a = \frac{\langle B(t=0)\rangle_a}{iz} \left[\frac{\chi_{BA}(z)}{\chi_{BA}(z=0)} - 1 \right].} \tag{3.24}$$

Cette formule contient naturellement la même information que la formule (3.7) pour $\langle B(t)\rangle_a$. Elle peut apparaître comme plus esthétique que cette dernière. Cependant elle se complique beaucoup lorsqu'interviennent plusieurs "opérateurs d'entrée", autrement dit lorsque le hamiltonien de perturbation est de la forme $-\sum_i a_i(t) A_i$.

La comparaison entre, d'une part la quantité $\langle B(z)\rangle_a$ calculée directement à partir des équations linéarisées du mouvement et, d'autre part, l'expression (3.24) de la même quantité, peut fournir une expression de $\chi_{BA}(z)$. Cette méthode est effectivement utilisée dans les problèmes d'hydrodynamique (où par ailleurs intervient une dépendance supplémentaire par rapport au vecteur d'onde). Elle permet le calcul du facteur de structure dynamique[5].

---

[4] Voir le chapitre 24.

[5] Voir la note 4.

Bibliographie

P.M. Chaikin and T.C. Lubensky, *Principles of condensed matter physics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.

C. Cohen-Tannoudji, *Cours du Collège de France*, non publié, 1977–1978.

S. Dattagupta, *Relaxation phenomena in condensed matter physics*, Academic Press, Orlando, 1987.

D. Forster, *Hydrodynamic fluctuations, broken symmetries, and correlation functions*, Addison-Wesley, Reading, 1990.

R. Kubo, *Statistical-mechanical theory of irreversible processes. I. General theory and simple applications to magnetic and conduction problems*, J. Phys. Soc. Japan **12**, 570 (1957).

R. Kubo, M. Toda et N. Hashitsume, *Statistical physics II : nonequilibrium statistical mechanics*, Seconde édition, Springer-Verlag, Berlin, 1991.

P.C. Martin, *Measurements and correlation functions*, Cours des Houches 1967, Éditeurs C. De Witt et R. Balian, Gordon and Breach, New York, 1968.

M. Plischke et B. Bergersen, *Equilibrium statistical physics*, Seconde édition, World Scientific, Singapour, 1994.

19. Théorie de la réponse linéaire (3) : théorème de fluctuation-dissipation

1. Dissipation

La susceptibilité généralisée est reliée simplement à la *dissipation d'énergie* dans le système. Pour déterminer expérimentalement la susceptibilité, on mesure donc la puissance absorbée.

1.1. Puissance dissipée : calcul direct

Considérons un système de hamiltonien non perturbé H_0 soumis à une perturbation que, pour simplifier, nous supposons uniforme dans l'espace et décrite par le hamiltonien

$$H_1(t) = -a(t)\,A. \tag{1.1}$$

Comme nous l'avons vu au chapitre 15, la puissance absorbée par le système est

$$\frac{dW}{dt} = a(t)\,\frac{d\langle A(t)\rangle_a}{dt}. \tag{1.2}$$

Dans un régime harmonique stationnaire à la fréquence angulaire ω, on a

$$\frac{dW}{dt} = a^2\omega\cos\omega t(-\chi'_{AA}(\omega)\sin\omega t + \chi''_{AA}(\omega)\cos\omega t). \tag{1.3}$$

Cette puissance est fournie au système par le champ extérieur appliqué. Elle est finalement dissipée en chaleur. La puissance moyenne dissipée est

$$\overline{\frac{dW}{dt}} = \frac{1}{2}\,a^2\omega\,\chi''_{AA}(\omega). \tag{1.4}$$

Il est possible d'obtenir d'une autre manière 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 extérieur appliqué $a(t)$.

Désignons par $E_{\text{tot.}}$ l'énergie de l'ensemble, c'est-à-dire l'énergie correspondant au hamiltonien H_0 plus l'énergie potentielle dans le champ appliqué. On a

$$\frac{dE_{\text{tot.}}}{dt} = \frac{d}{dt}\,\mathrm{Tr}\big(\rho(t)H\big), \tag{1.5}$$

où $H = H_0 - a(t)A$ est le hamiltonien total, soit

$$\frac{dE_{\text{tot.}}}{dt} = \mathrm{Tr}\Big(\frac{d\rho(t)}{dt}H\Big) - \frac{da(t)}{dt}\,\mathrm{Tr}\big(\rho(t)A\big), \tag{1.6}$$

c'est-à-dire

$$\frac{dE_{\text{tot.}}}{dt} = -\langle A(t)\rangle_a\,\frac{da(t)}{dt}. \tag{1.7}$$

Dans un régime harmonique stationnaire à la fréquence angulaire ω, on a

$$\frac{dE_{\text{tot.}}}{dt} = a^2\omega\sin\omega t(\chi'_{AA}(\omega)\cos\omega t + \chi''_{AA}(\omega)\sin\omega t). \tag{1.8}$$

Les expressions de dW/dt et de $dE_{\text{tot.}}/dt$ ne sont pas identiques. Toufefois, en moyenne, on a égalité :

$$\overline{\frac{dE_{\text{tot.}}}{dt}} = \overline{\frac{dW}{dt}}. \tag{1.9}$$

1.2. Puissance dissipée : calcul à l'aide de la règle d'or de Fermi

À une perturbation sinusoïdale $V\cos\omega t$ (V étant un opérateur hermitique) du système de hamiltonien non perturbé H_0 est associée, d'après la règle d'or de Fermi, une probabilité de transition par unité de temps entre un état initial $|\phi_n\rangle$ et des états finals $|\phi_q\rangle$ donnée par

$$\sum_q \frac{\pi}{2\hbar^2}|\langle\phi_q|V|\phi_n\rangle|^2\big[\delta(\omega_{qn}-\omega)+\delta(\omega_{nq}-\omega)\big]. \tag{1.10}$$

Si $E_q > E_n$, il y a *absorption* d'énergie par le système ; si $E_q < E_n$, il y a *émission induite* d'énergie par le système.

Dans le problème qui nous intéresse ici, supposons que la force appliquée soit $a(t) = a\cos\omega t$, la perturbation correspondante étant $-aA\cos\omega t$, A étant un opérateur hermitique. L'énergie moyenne $\overline{dW/dt}|_{\text{abs.}}$ absorbée par unité de temps par le système se calcule à partir du premier terme de la formule (1.10), dans lequel on fait $V \equiv -aA$, et que l'on somme sur tous les états initiaux $|\phi_n\rangle$, pondérés par leur probabilité d'occupation Π_n :

$$\overline{\frac{dW}{dt}}\bigg|_{\text{abs.}} = \frac{\pi a^2}{2\hbar^2}\sum_{n,q}\Pi_n\hbar\omega|A_{qn}|^2\delta(\omega_{qn}-\omega). \tag{1.11}$$

L'énergie moyenne $\overline{dW/dt}|_{\text{ém.}}$ émise par unité de temps se calcule de la même manière à partir du second terme de la formule (1.10) :

$$\left.\overline{\frac{dW}{dt}}\right|_{\text{ém.}} = \frac{\pi a^2}{2\hbar^2}\sum_{n,q}\Pi_n\hbar\omega|A_{qn}|^2\delta(\omega_{nq}-\omega). \tag{1.12}$$

Comme A est un opérateur hermitique, l'expression ci-dessus peut se réécrire :

$$\left.\overline{\frac{dW}{dt}}\right|_{\text{ém.}} = \frac{\pi a^2}{2\hbar^2}\sum_{n,q}\Pi_q\hbar\omega|A_{qn}|^2\delta(\omega_{qn}-\omega). \tag{1.13}$$

L'énergie moyenne totale $\overline{dW/dt}$ absorbée par le système par unité de temps, lorsqu'il est soumis à une perturbation sinusoïdale $-aA\cos\omega t$, est donc :

$$\overline{\frac{dW}{dt}} = \frac{\pi a^2}{2\hbar}\sum_{n,q}(\Pi_n-\Pi_q)\omega|A_{qn}|^2\delta(\omega_{qn}-\omega). \tag{1.14}$$

En comparant avec la définition de la densité spectrale (formule (2.1) du chapitre 18), on obtient

$$\boxed{\overline{\frac{dW}{dt}} = \frac{a^2}{2}\,\omega\,\xi_{AA}(\omega) = \frac{a^2}{2}\,\omega\,\chi''_{AA}(\omega).} \tag{1.15}$$

La quantité $\omega\,\chi''_{AA}(\omega)$ caractérise donc la dissipation d'énergie du système lorsqu'il est soumis à une perturbation harmonique de fréquence angulaire ω.

Le calcul ci-dessus fait apparaître le lien étroit entre la théorie de la réponse linéaire et la règle d'or de Fermi, qui vient de ce que, dans les deux cas, on travaille au premier ordre en perturbations.

2. Fluctuations : fonctions de corrélation symétrique et canonique

2.1. Fonctions de corrélation $\tilde{S}_{BA}(t)$ et $\tilde{K}_{BA}(t)$

Nous nous limitons dans ce qui suit à des opérateurs hermitiques A et B tels que[1]

$$A^0 = 0, \qquad B^0 = 0. \tag{2.1}$$

Les éléments diagonaux de ces opérateurs sur une base propre de H_0 sont donc nuls. Ceci implique en particulier que ces opérateurs sont centrés :

$$\langle A\rangle(=\mathrm{Tr}\rho_0 A) = 0, \qquad \langle B\rangle(=\mathrm{Tr}\rho_0 B) = 0. \tag{2.2}$$

[1] Ces notations ont été introduites au chapitre 18.

On peut caractériser la corrélation entre les fluctuations de deux opérateurs hermitiques centrés A et B par un nombre réel $\tilde{S}_{BA}(t)$, appelé *fonction de corrélation symétrique*, et défini par

$$\tilde{S}_{BA}(t) = \frac{1}{2}\langle AB(t) + B(t)A\rangle = \frac{1}{2}\langle\{A, B(t)\}_+\rangle. \tag{2.3}$$

Dans l'équation (2.3), $\{A, B(t)\}_+$ désigne l'anticommutateur de A et de $B(t)$. Lorsque $A = B$, la quantité

$$\tilde{S}_{AA}(t) = \frac{1}{2}\langle\{A, A(t)\}_+\rangle \tag{2.4}$$

est la *fonction d'autocorrélation symétrique* de l'opérateur A. À la limite classique, on a

$$\tilde{S}_{BA}(t) = \tilde{C}_{BA}(t), \tag{2.5}$$

où

$$\tilde{C}_{BA}(t) = \langle B(t)A\rangle \tag{2.6}$$

est la fonction de corrélation classique.

Il existe une autre fonction de corrélation, que nous avons introduite au chapitre 17 : c'est la *fonction de corrélation canonique*, définie par

$$\tilde{K}_{BA}(t) \equiv \frac{1}{\beta}\int_0^\beta \langle e^{\lambda H_0} A e^{-\lambda H_0} B(t)\rangle \, d\lambda. \tag{2.7}$$

À la limite classique, les différents opérateurs dans l'intégrale de l'expression (2.7) commutent et on a simplement

$$\tilde{K}_{BA}(t) = \tilde{C}_{BA}(t). \tag{2.8}$$

Par conséquent, les deux fonctions de corrélation symétrique et canonique s'identifient à la limite classique.

2.2. Fonctions de corrélation $S_{BA}(\omega)$ et $K_{BA}(\omega)$

Soient $S_{BA}(\omega)$ et $K_{BA}(\omega)$ les transformées de Fourier de $\tilde{S}_{BA}(t)$ et de $\tilde{K}_{BA}(t)$, définies par[2]

$$S_{BA}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{S}_{BA}(t)\, e^{i\omega t}\, dt, \qquad K_{BA}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{K}_{BA}(t)\, e^{i\omega t}\, dt. \tag{2.9}$$

[2] Rappelons que, les fonctions de corrélation n'étant pas des fonctions causales, il s'agit ici de véritables transformées de Fourier, et non de transformées de Fourier-Laplace.

Calculons tout d'abord $S_{BA}(\omega)$. On a

$$\langle B(t)A\rangle = \sum_{n,q} \Pi_n \, B_{nq} A_{qn} \, e^{-i\omega_{qn}t}, \tag{2.10}$$

et

$$\langle AB(t)\rangle = \sum_{n,q} \Pi_q \, A_{qn} B_{nq} \, e^{-i\omega_{qn}t}, \tag{2.11}$$

d'où l'on déduit immédiatement, par transformation de Fourier,

$$S_{BA}(\omega) = \pi \sum_{n,q} (\Pi_n + \Pi_q) \, B_{nq} A_{qn} \, \delta(\omega_{qn} - \omega). \tag{2.12}$$

Ensuite, en ce qui concerne $K_{BA}(\omega)$, on peut procéder de la façon suivante. On vérifie tout d'abord, à partir de la définition (2.7), que

$$\tilde{K}_{BA}(t) = \frac{1}{\beta\hbar} \sum_{n,q} (\Pi_n - \Pi_q) \, \frac{B_{nq} A_{qn}}{\omega_{qn}} \, e^{i\omega_{nq}t}. \tag{2.13}$$

On en déduit, par transformation de Fourier, que

$$K_{BA}(\omega) = \frac{2\pi}{\beta\hbar} \sum_{n,q} (\Pi_n - \Pi_q) \, \frac{B_{nq} A_{qn}}{\omega_{qn}} \, \delta(\omega_{qn} - \omega). \tag{2.14}$$

2.3. Relation entre $K_{BA}(\omega)$ et $S_{BA}(\omega)$

En utilisant le fait que

$$\Pi_n + \Pi_q = (\Pi_n - \Pi_q) \, \frac{\Pi_n + \Pi_q}{\Pi_n - \Pi_q} = (\Pi_n - \Pi_q) \, \frac{1 + e^{-\beta(E_q - E_n)}}{1 - e^{-\beta(E_q - E_n)}}, \tag{2.15}$$

on obtient, à partir des expressions (2.12) et (2.14), la relation suivante entre $K_{BA}(\omega)$ et $S_{BA}(\omega)$:

$$K_{BA}(\omega) = \frac{2}{\beta\hbar\omega \coth \dfrac{\beta\hbar\omega}{2}} \, S_{BA}(\omega). \tag{2.16}$$

À la limite classique $\beta\hbar\omega \ll 1$, la formule (2.16) se réduit à

$$K_{BA}(\omega) \approx S_{BA}(\omega). \tag{2.17}$$

On a dans cette limite

$$K_{BA}(\omega) = S_{BA}(\omega) = C_{BA}(\omega). \tag{2.18}$$

Nous retrouvons ici le fait que les deux fonctions de corrélation symétrique et canonique s'identifient à la limite classique.

3. Théorème de fluctuation-dissipation

C'est le cœur de la théorie de la réponse linéaire. Il fournit une relation très générale entre, d'une part, la réponse et la relaxation, et, d'autre part, les fluctuations. Plus précisément, il relie la dissipation d'énergie au cours des processus irréversibles et les fluctuations thermiques à l'équilibre. Il a d'abord été établi par H. Nyquist, puis L. Onsager, et généralisé par H.B. Callen et T.A. Welton, puis par R. Kubo.

3.1. Relation entre $S_{BA}(\omega)$ ou $K_{BA}(\omega)$ et la densité spectrale $\xi_{BA}(\omega)$

On vérifie facilement, en utilisant la définition de la densité spectrale (formule (2.1) du chapitre 18), que

$$\boxed{K_{BA}(\omega) = \frac{2}{\beta\omega}\,\xi_{BA}(\omega)} \tag{3.1}$$

et que

$$\boxed{S_{BA}(\omega) = \hbar\,\coth\frac{\beta\hbar\omega}{2}\,\xi_{BA}(\omega).} \tag{3.2}$$

Les formules (3.1) et (3.2) montrent que les transformées de Fourier des fonctions de corrélation symétrique et canonique, $S_{BA}(\omega)$ et $K_{BA}(\omega)$, s'expriment de manière simple à l'aide de la densité spectrale $\xi_{BA}(\omega)$. L'une comme l'autre de ces égalités sont des formulations du *théorème de fluctuation-dissipation*, connu aussi sous le nom de *théorème de Callen et Welton*.

Dans le cas particulier $B \equiv A$ (A étant hermitique), on a

$$K_{AA}(\omega) = \frac{2}{\beta\omega}\,\xi_{AA}(\omega) = \frac{2}{\beta\omega}\,\chi''_{AA}(\omega), \tag{3.3}$$

et, inversement,

$$\chi''_{AA}(\omega) = \frac{\omega}{2kT}\,K_{AA}(\omega) = \frac{\omega}{2kT}\int_{-\infty}^{\infty}\tilde{K}_{AA}(t)\,e^{i\omega t}\,dt. \tag{3.4}$$

La connaissance de la dissipation d'énergie dans le système perturbé par A est équivalente à la connaissance de la dynamique des fluctuations dans l'état d'équilibre.

À la limite classique, la formule (3.4) se réduit à

$$\chi''_{AA}(\omega) = \frac{\omega}{2kT}\,C_{AA}(\omega) = \frac{\omega}{2kT}\int_{-\infty}^{\infty}\langle A(t)A\rangle\,e^{i\omega t}\,dt. \tag{3.5}$$

3.2. Quelques exemples

Une des applications les plus simples de la théorie de la réponse linéaire est l'étude du *mouvement brownien* d'une particule immergée dans un bain de molécules plus petites, étude qui fera l'objet d'un chapitre ultérieur. La particule brownienne est soumise de la part du fluide à une force fluctuante et à une force de frottement. Une fluctuation de vitesse de la particule brownienne relaxe ; au cours de la relaxation, de l'énergie est dissipée dans le fluide. La partie dissipative de la mobilité de la particule est reliée à la fonction d'autocorrélation à l'équilibre de sa vitesse par un théorème de fluctuation-dissipation.

Une autre application importante du théorème de fluctuation-dissipation est mise en jeu lors de l'étude de la *diffusion de la lumière par un fluide*, qui sera traitée dans un chapitre ultérieur. Le champ électrique de l'onde incidente polarise les particules du milieu et permet à la lumière de se coupler à celui-ci. La lumière est diffusée par les fluctuations de densité du fluide. Du spectre mesuré de la lumière diffusée, on déduit le spectre des fluctuations de densité. Celles-ci sont de deux types : les fluctuations thermiques – dues à des fluctuations de l'entropie locale, et les fluctuations mécaniques – dues aux ondes sonores amorties. Pour les fluctuations de faible amplitude, et de basse fréquence et de grande longueur d'onde, le spectre de la lumière diffusée peut se déduire des équations de l'hydrodynamique linéarisée. Les expériences de diffusion fournissent ainsi un moyen de mesurer les coefficients de transport (coefficients dissipatifs) dans le fluide.

4. Positivité de $\omega\chi''_{AA}(\omega)$. Susceptibilité statique classique

On se place ici pour simplifier dans le cas particulier $B \equiv A$ (A étant hermitique). Dans ce cas, la dissipation d'énergie est proportionnelle à $\omega\chi''_{AA}(\omega)$ (formule (1.15)). Un système dissipatif *stable* reçoit de la part du champ extérieur plus d'énergie qu'il ne lui en restitue. Ceci implique la positivité de $\omega\chi''_{AA}(\omega)$.

Comme, selon le théorème de fluctuation-dissipation,

$$\omega\chi''_{AA}(\omega) = \frac{\omega^2}{2kT}\, K_{AA}(\omega) = \frac{\omega}{\hbar\coth(\beta\hbar\omega/2)}\, S_{AA}(\omega), \tag{4.1}$$

la positivité de $\omega\chi''_{AA}(\omega)$ assure *a posteriori* qu'il est effectivement possible d'interpréter $S_{AA}(\omega)$ comme la densité spectrale – positive – des fluctuations de A.

La quantité $\chi''_{AA}(\omega)$ est donc une fonction impaire de ω. En utilisant cette propriété, on peut, dans le cas classique, déduire du théorème de fluctuation-dissipation (3.5) la valeur de la susceptibilité statique $\chi_{AA}(\omega = 0)$. En effet, d'après l'une des relations de Kramers-Kronig, on a

$$\chi'_{AA}(\omega = 0) = \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''_{AA}(\omega)}{\omega}\, d\omega. \tag{4.2}$$

Comme $\chi''_{AA}(\omega)$ est une fonction impaire de ω, $\chi'_{AA}(\omega = 0)$ s'identifie avec $\chi_{AA}(\omega = 0)$, c'est-à-dire avec la susceptibilité statique. On déduit alors du théorème de fluctuation-dissipation (3.5) que

$$\chi_{AA}(\omega=0)=\frac{1}{\pi}\frac{1}{2kT}\int_{-\infty}^{\infty}C_{AA}(\omega)\,d\omega, \tag{4.3}$$

soit encore[3]

$$\chi_{AA}(\omega=0)=\frac{1}{kT}\,\tilde{C}_{AA}(t=0)=\frac{1}{kT}\,\langle A^2\rangle. \tag{4.4}$$

5. Symétries des fonctions de réponse et de corrélation

Les symétries du problème étudié permettent d'obtenir un certain nombre de relations intéressantes. Étant donné que toutes les fonctions étudiées dans la théorie de la réponse linéaire se déduisent les unes des autres, il suffit par exemple d'étudier les symétries de la *fonction spectrale* $\tilde{\xi}_{BA}(t)$, définie par

$$\tilde{\xi}_{BA}(t)=\frac{1}{2\hbar}\langle[B(t),A]\rangle. \tag{5.1}$$

5.1. Relations générales découlant de la définition de la fonction spectrale et de la stationnarité

Le système non perturbé est à l'équilibre. Les diverses fonctions de réponse et de corrélation possèdent donc la propriété de stationnarité, c'est-à-dire d'invariance par translation dans le temps.

Par exemple, on a

$$\frac{1}{2\hbar}\langle[B(t),A]\rangle=-\frac{1}{2\hbar}\langle[A,B(t)]\rangle=-\frac{1}{2\hbar}\langle[A(-t),B]\rangle, \tag{5.2}$$

c'est-à-dire

$$\boxed{\tilde{\xi}_{BA}(t)=-\tilde{\xi}_{AB}(-t),} \tag{5.3}$$

d'où l'on déduit, par transformation de Fourier,

$$\xi_{BA}(\omega)=-\xi_{AB}(-\omega). \tag{5.4}$$

Par ailleurs, comme

$$\frac{1}{2\hbar}\langle[B(t),A]\rangle^*=\frac{1}{2\hbar}\langle[A^\dagger,B^\dagger(t)]\rangle=-\frac{1}{2\hbar}\langle[B^\dagger(t),A^\dagger]\rangle, \tag{5.5}$$

[3] Comme nous le verrons plus loin, cette égalité est connue sous le nom de *règle de somme thermodynamique*.

on a

$$\tilde{\xi}^*_{BA}(t) = -\tilde{\xi}_{B^\dagger A^\dagger}(t), \tag{5.6}$$

et

$$\xi^*_{BA}(\omega) = -\xi_{B^\dagger A^\dagger}(-\omega). \tag{5.7}$$

Si les opérateurs A et B sont hermitiques, ce que nous supposons désormais, on obtient

$$\boxed{\tilde{\xi}^*_{BA}(t) = -\tilde{\xi}_{BA}(t)} \tag{5.8}$$

et

$$\xi^*_{BA}(\omega) = -\xi_{BA}(-\omega) = \xi_{AB}(\omega). \tag{5.9}$$

5.2. Invariance par renversement du temps

On décrit le renversement du sens du temps par un *opérateur antiunitaire* τ. Le caractère antilinéaire de τ implique que

• si C est une constante

$$\tau C \tau^\dagger = C^*, \tag{5.10}$$

• $\langle\chi|\tau|\phi\rangle$ est une quantité mal définie car il faut préciser si l'opérateur τ agit sur le ket ou sur le bra. On a :

$$\langle\chi|(\tau|\phi\rangle) = (\langle\chi|\tau)|\phi\rangle^*. \tag{5.11}$$

L'opérateur τ, conservant la norme, transforme une base orthonormée $\{|\phi_n\rangle\}$ en une base orthonormée $\{\tau|\phi_n\rangle\}$.

De nombreux opérateurs A se transforment très simplement sous l'effet de τ. On définit la *signature* ϵ_A d'un opérateur A par rapport au renversement du temps de la façon suivante :

$$\tau A \tau^\dagger = \epsilon_A A. \tag{5.12}$$

Dans l'équation (5.15), $\epsilon_A = +1$ ou -1. Par exemple, τ ne change pas les positions mais renverse les vitesses,

$$\tau X \tau^\dagger = X, \qquad \tau V \tau^\dagger = -V, \tag{5.13}$$

et donc $\epsilon_X = +1,\ \epsilon_V = -1$. On a, de manière générale,

$$\tau A(t) \tau^\dagger = \tau e^{\frac{iH_0 t}{\hbar}} \tau^\dagger \tau A \tau^\dagger \tau e^{-\frac{iH_0 t}{\hbar}} \tau^\dagger = e^{-\frac{iH_0 t}{\hbar}} \epsilon_A A e^{\frac{iH_0 t}{\hbar}}, \tag{5.14}$$

soit

$$\boxed{\tau A(t) \tau^\dagger = \epsilon_A A(-t),} \tag{5.15}$$

En présence d'un champ magnétique statique extérieur appliqué B_0, le hamiltonien H_0 n'est pas invariant par renversement du sens du temps. Le champ B_0 est couplé à des grandeurs de signature -1, de sorte que le transformé de H_0 par τ correspond au hamiltonien du système dans le champ opposé $-B_0$:

$$\tau H_0(B_0)\tau^\dagger = H_0(-B_0). \tag{5.16}$$

5.3. Conséquences de l'invariance par renversement du temps : relations de réciprocité d'Onsager

Il est intéressant de relier $\xi_{BA}(t)$ – c'est-à-dire la réponse de B à une excitation décrite par A, à $\xi_{AB}(t)$ –c'est-à-dire à la réponse de A à une excitation décrite par B.

Or, les formules établies ci-dessus en utilisant uniquement la propriété de stationnarité[4] relient $\xi_{BA}(t)$ à $\xi_{AB}(-t)$, et non à $\xi_{BA}(-t)$. Pour répondre à la question précédente, il faut donc pouvoir changer le signe de t dans $\xi_{AB}(-t)$, c'est-à-dire faire intervenir l'opérateur τ.

Supposons donc le hamiltonien H_0, et par suite la distribution d'équilibre ρ_0, invariants par renversement du temps :

$$\tau H_0\tau^\dagger = H_0, \qquad \tau\rho_0\tau^\dagger = \rho_0. \tag{5.17}$$

On a, en supposant toujours A et B hermitiques,

$$\langle B(t)A\rangle = \sum_n \langle\phi_n|\rho_0 B(t)A|\phi_n\rangle = \sum_n \langle\phi_n|(\tau^\dagger\tau\rho_0\tau^\dagger\tau B(t)\tau^\dagger\tau A\tau^\dagger\tau|\phi_n\rangle), \tag{5.18}$$

soit

$$\langle B(t)A\rangle = \epsilon_A\epsilon_B \sum_n \langle\phi_n|(\tau^\dagger\rho_0 B(-t)A|\tau\phi_n\rangle) = \epsilon_A\epsilon_B \sum_n \langle\tau\phi_n|\rho_0 B(-t)A|\tau\phi_n\rangle^*, \tag{5.19}$$

soit encore

$$\langle B(t)A\rangle = \epsilon_A\epsilon_B (\mathrm{Tr}\,\rho_0 B(-t)A)^* = \epsilon_A\epsilon_B\langle AB(-t)\rangle = \epsilon_A\epsilon_B\langle A(t)B\rangle. \tag{5.20}$$

On montrerait de même que

$$\langle AB(t)\rangle = \epsilon_A\epsilon_B\langle BA(t)\rangle. \tag{5.21}$$

On en déduit les relations de réciprocité d'Onsager,

$$\boxed{\xi_{BA}(t) = \epsilon_A\epsilon_B\,\xi_{AB}(t),} \tag{5.22}$$

[4] Voir par exemple la formule (5.3).

et, par transformation de Fourier,

$$\boxed{\xi_{BA}(\omega) = \epsilon_A \epsilon_B \, \xi_{AB}(\omega),} \tag{5.23}$$

Pour la fonction de réponse, les relations de réciprocité s'écrivent

$$\tilde{\chi}_{BA}(t) = \epsilon_A \epsilon_B \, \tilde{\chi}_{AB}(t). \tag{5.24}$$

En présence d'un champ magnétique appliqué B_0, on a

$$\tilde{\chi}_{BA}(t, B_0) = \epsilon_A \epsilon_B \, \tilde{\chi}_{AB}(t, -B_0). \tag{5.25}$$

Ces relations interviennent par exemple dans l'écriture du tenseur de conductivité en présence d'un champ magnétique extérieur appliqué, ou bien encore dans l'écriture du tenseur de susceptibilité magnétique.

La théorie de la réponse linéaire fournit un moyen microscopique de calculer les coefficients cinétiques. Les coefficients ainsi obtenus vérifient les relations de réciprocité d'Onsager, comme il se doit.

6. Règles de somme

Les *règles de somme* sont des lois générales qui étendent la règle de somme des forces d'oscillateurs vue au chapitre 15. Pour plus de clarté, nous allons les discuter sur l'exemple d'un oscillateur harmonique classique, de déplacement $x(t)$, perturbé par une force extérieure.

6.1. Démonstration des règles de somme

De manière générale, pour obtenir le comportement à haute fréquence de la transformée de Fourier-Laplace $\chi_{xx}(z)$ de $\tilde{\chi}_{xx}(t)$, on peut partir de la représentation spectrale

$$\chi_{xx}(z) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''_{xx}(\omega)}{\omega - z} \, d\omega, \tag{6.1}$$

et la développer en puissances de $1/z$:

$$\chi_{xx}(z) = -\frac{1}{z} \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \omega \, \frac{\chi''_{xx}(\omega)}{\omega} \, d\omega - \frac{1}{z^2} \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \omega^2 \, \frac{\chi''_{xx}(\omega)}{\omega} \, d\omega + \ldots . \tag{6.2}$$

D'après le théorème de fluctuation-dissipation (3.5), on a :

$$\int_{-\infty}^{\infty} \omega^n \, \frac{\chi''_{xx}(\omega)}{\omega} \, d\omega = \frac{1}{2kT} \int_{-\infty}^{\infty} \omega^n \, C_{xx}(\omega) \, d\omega. \tag{6.3}$$

Le développement (6.3) fait donc intervenir les quantités $\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\omega^n\,C_{xx}(\omega)\,d\omega$, qui sont les moments de la densité spectrale $C_{xx}(\omega)$. Ces moments sont des dérivées, calculées pour $t=0$, de la fonction d'autocorrélation $\tilde{C}_{xx}(t)$. On a en effet

$$\tilde{C}_{xx}(t)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}C_{xx}(\omega)\,e^{-i\omega t}\,d\omega, \tag{6.4}$$

et, par suite,

$$\left(i\frac{d}{dt}\right)^n\tilde{C}_{xx}(t)\bigg|_{t=0}=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\omega^n\,C_{xx}(\omega)\,d\omega. \tag{6.5}$$

On déduit des relations (6.3) et (6.5) la formule

$$\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\omega^n\,\frac{\chi''_{xx}(\omega)}{\omega}\,d\omega=\frac{1}{kT}\left(i\frac{d}{dt}\right)^n\tilde{C}_{xx}(t)\bigg|_{t=0}. \tag{6.6}$$

Comme $\chi''_{xx}(\omega)$ est une fonction impaire de ω, les moments d'ordre impair de $\chi''_{xx}(\omega)/\omega$ (ou de la densité spectrale $C_{xx}(\omega)$) sont nuls. Les moments d'ordre pair vérifient la formule (6.6). En utilisant les propriétés des fonctions d'autocorrélation à l'équilibre, on déduit de l'équation (6.6), écrite pour le moment d'ordre $2n$ de $\chi''_{xx}(\omega)/\omega$, la relation :

$$\boxed{\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\omega^{2n-1}\,\chi''_{xx}(\omega)\,d\omega=\frac{1}{kT}\,\langle[x^{(n)}(0)]^2\rangle.} \tag{6.7}$$

Les moyennes figurant dans le membre de droite de l'équation (6.7) sont toujours finies. Les formules obtenues à partir de cette équation pour les diverses valeurs de n constituent les *règles de somme* que doit satisfaire la partie imaginaire $\chi''_{xx}(\omega)$ de la susceptibilité généralisée.

Nous allons examiner en détail les règles de somme correspondant à $n=0$ et $n=1$, qui sont particulièrement importantes.

6.2. Règle de somme thermodynamique

On considère tout d'abord le cas $n=0$. La règle de somme (6.7) s'écrit dans ce cas :

$$\boxed{\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\chi''_{xx}(\omega)}{\omega}\,d\omega=\frac{1}{kT}\,\langle x^2(0)\rangle.} \tag{6.8}$$

On en déduit la relation

$$\chi_{xx}(\omega=0)=\frac{1}{kT}\,\langle x^2(0)\rangle. \tag{6.9}$$

Or la susceptibilité statique $\chi_{xx}(\omega = 0)$ peut être calculée comme une dérivée thermodynamique,

$$\chi_{xx}(\omega = 0) = \chi = \frac{\partial x}{\partial F}, \tag{6.10}$$

où F désigne une force extérieure statique appliquée à l'oscillateur. C'est pourquoi la règle de somme (6.8) est connue sous le nom de *règle de somme thermodynamique*. Elle s'écrit aussi[5]

$$\langle x^2(t)\rangle = kT\,\chi_{xx}(\omega = 0), \tag{6.11}$$

et permet de calculer les fluctuations à l'équilibre à l'aide de la susceptibilité statique, qui est une dérivée thermodynamique.

6.3. Règle de somme-*f*

On considère maintenant le cas $n = 1$. On a

$$\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \omega\,\chi''_{xx}(\omega)\,d\omega = \frac{1}{kT}\,\langle \dot{x}^2(0)\rangle, \tag{6.12}$$

soit, puisque $\langle \dot{x}^2(0)\rangle = \langle \dot{x}^2(t)\rangle = kT/m$,

$$\boxed{\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \omega\,\chi''_{xx}(\omega)\,d\omega = \frac{1}{m}.} \tag{6.13}$$

C'est la *règle de somme-f*.

6.4. Le modèle d'oscillateur amorti par frottement fluide et les règles de somme

Les règles de somme, établies ci-dessus de manière générale, constituent un ensemble de contraintes auxquelles les modèles phénoménologiques n'obéissent que partiellement. Examinons dans quelle mesure les règles de somme sont effectivement vérifiées par le modèle d'oscillateur amorti par frottement visqueux, pour lequel l'équation du mouvement s'écrit, avec des notations évidentes,

$$\ddot{x} + \gamma\dot{x} + \omega_0^2 x = \frac{F(t)}{m}, \tag{6.14}$$

et pour lequel $\chi''_{xx}(\omega)$ est donné par

$$\chi''_{xx}(\omega) = \frac{1}{m}\,\frac{\gamma\omega}{(\omega^2-\omega_0^2)^2+\gamma^2\omega^2}. \tag{6.15}$$

---

[5] Puisqu'il s'agit de moyennes à l'équilibre, on a $\langle x^2(t)\rangle = \langle x^2(0)\rangle$.

Les moments d'ordre impair de $\chi''_{xx}(\omega)/\omega$ sont bien nuls, comme il se doit. Les deux premiers moments pairs non nuls sont finis. La règle de somme thermodynamique et la règle de somme-f s'écrivent respectivement, pour ce modèle,

$$\frac{1}{\pi}\frac{1}{m}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\gamma}{(\omega^2-\omega_0^2)^2+\gamma^2\omega^2}\,d\omega=\frac{1}{m\omega_0^2}, \tag{6.16}$$

et

$$\frac{1}{\pi}\frac{1}{m}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\gamma\omega^2}{(\omega^2-\omega_0^2)^2+\gamma^2\omega^2}\,d\omega=\frac{1}{m}. \tag{6.17}$$

Les formules (6.16) et (6.17) sont vérifiées quel que soit γ.

En revanche, les moments pairs d'ordre plus élevé divergent. Ceci montre que le modèle phénoménologique d'amortissement avec un coefficient d'amortissement γ constant n'est pas satisfaisant aux hautes fréquences. Une manière usuelle d'améliorer le modèle est d'introduire un coefficient d'amortissement dépendant de la fréquence, par exemple $\gamma(\omega)=\gamma/(1-i\omega\tau)$, où τ représente un temps de collision microscopique. Ceci revient à écrire pour l'oscillateur une équation de mouvement avec un terme de frottement retardé. Avec une telle hypothèse, le moment d'ordre 4 de $\chi''_{xx}(\omega)/\omega$ est effectivement fini. Toutefois les moments d'ordre supérieur continuent à diverger.

Bibliographie

P.M. Chaikin and T.C. Lubensky, *Principles of condensed matter physics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.

H.B. Callen et T.A. Welton, *Irreversibility and generalized noise*, Phys. Rev. **83**, 34 (1951).

H.B. Callen et R.F. Greene, *On a theorem of irreversible thermodynamics*, Phys. Rev. **86**, 702 (1952).

C. Cohen-Tannoudji, *Cours du Collège de France*, non publié, 1977–1978.

S. Dattagupta, *Relaxation phenomena in condensed matter physics*, Academic Press, Orlando, 1987.

D. Forster, *Hydrodynamic fluctuations, broken symmetries, and correlation functions*, Addison-Wesley, Reading, 1990.

R. Kubo, *The fluctuation-dissipation theorem*, Rep. Prog. Phys. **29**, 255 (1966).

R. Kubo, M. Toda et N. Hashitsume, *Statistical physics II : nonequilibrium statistical mechanics*, Seconde édition, Springer-Verlag, Berlin, 1991.

P.C. Martin, *Measurements and correlation functions*, Cours des Houches 1967, Éditeurs C. De Witt et R. Balian, Gordon and Breach, New York, 1968.

A. Messiah, *Mécanique quantique*, Dunod, Paris, 1964.

L.E. Reichl, *A modern course in statistical physics*, Arnold, Great Britain, 1980.

20. Relaxation diélectrique

1. Rappels sur les milieux diélectriques

1.1. Champ de Maxwell et champ local

On considère un condensateur plan rempli d'un diélectrique homogène. On suppose que ce diélectrique est un milieu isotrope. Si l'on soumet ce condensateur à un champ électrique extérieur $\boldsymbol{E}_{\text{ext.}}$, le diélectrique (de volume V) acquiert une polarisation $\boldsymbol{P}$ qui est, par définition, le moment dipolaire $\boldsymbol{M}$ par unité de volume :

$$\boldsymbol{P} = \frac{\boldsymbol{M}}{V}. \tag{1.1}$$

Dans un milieu diélectrique, le champ local $\boldsymbol{E}_{\text{loc.}}$, qui existe au niveau de chaque atome, n'est pas identique au champ macroscopique $\boldsymbol{E}_{\text{Max.}}$ des équations de Maxwell. Ce dernier est en fait la moyenne du champ local sur une petite région entourant chaque point :

$$\boldsymbol{E}_{\text{Max.}} = \langle \boldsymbol{E}_{\text{loc.}} \rangle. \tag{1.2}$$

Le champ local, quant à lui, est la somme du champ extérieur appliqué et des champs créés par les dipôles.

Pour discuter plus précisément le champ local, on considère un échantillon diélectrique ayant la forme d'un ellipsoïde avec l'un de ses axes parallèle au champ électrique appliqué. Dans un tel ellipsoïde, si le champ extérieur est uniforme, la polarisation l'est également. On écrit usuellement le champ créé par les dipôles sous la forme d'une somme de trois termes, $\boldsymbol{E}_1 + \boldsymbol{E}_2 + \boldsymbol{E}_3$. Le champ $\boldsymbol{E}_1$ est le *champ dépolarisant*, provenant des charges sur la surface extérieure de l'échantillon. On imagine ensuite une cavité sphérique fictive creusée dans le diélectrique, autour du point considéré. Les charges de polarisation sur la surface de cette cavité sont à l'origine du champ $\boldsymbol{E}_2$, dit *champ de cavité de Lorentz*, et le champ $\boldsymbol{E}_3$ est le champ créé par les atomes situés à l'intérieur de cette cavité. On a :

$$\boldsymbol{E}_{\text{loc.}} = \boldsymbol{E}_{\text{ext.}} + \boldsymbol{E}_1 + \boldsymbol{E}_2 + \boldsymbol{E}_3. \tag{1.3}$$

Seuls le champ extérieur et le champ dépolarisant possèdent une moyenne non nulle. On a donc :

$$\boldsymbol{E}_{\text{Max.}} = \boldsymbol{E}_{\text{ext.}} + \boldsymbol{E}_1. \tag{1.4}$$

• Comme le champ extérieur est uniforme et que l'échantillon a la forme d'un ellipsoïde, la polarisation y est uniforme. On écrit généralement

$$\boldsymbol{E}_1 = -\mathcal{N}\boldsymbol{P}, \tag{1.5}$$

où $\mathcal{N}$ est le *facteur de dépolarisation*. Sa valeur dépend des rapports entre les axes de l'ellipsoïde[1]. Le champ de Maxwell est alors donné par :

$$\boldsymbol{E}_{\text{Max.}} = \boldsymbol{E}_{\text{ext.}} - \mathcal{N}\,\boldsymbol{P}. \tag{1.6}$$

• Le champ de Lorentz $\boldsymbol{E}_2$ est dû aux charges de polarisation sur la surface de la cavité fictive. On peut montrer que

$$\boldsymbol{E}_2 = \frac{4\pi}{3}\boldsymbol{P}. \tag{1.7}$$

• Le champ des dipôles à l'intérieur de la cavité est le seul terme qui dépend de la structure du cristal. On peut montrer que, dans un milieu isotrope, ou dans un environnement cubique où les atomes peuvent être remplacés par des dipôles parallèles les uns aux autres,

$$\boldsymbol{E}_3 = 0. \tag{1.8}$$

Dans ce cas, on a finalement, en tenant compte des contributions (1.5), (1.7) et (1.8) au champ local,

$$\boldsymbol{E}_{\text{loc.}} = \boldsymbol{E}_{\text{ext.}} - \mathcal{N}\,\boldsymbol{P} + \frac{4\pi}{3}\,\boldsymbol{P} + 0. \tag{1.9}$$

En comparant les relations (1.6) et (1.9), on voit que le champ local et le champ de Maxwell sont reliés par

$$\boxed{\boldsymbol{E}_{\text{loc.}} = \boldsymbol{E}_{\text{Max.}} + \frac{4\pi}{3}\,\boldsymbol{P}.} \tag{1.10}$$

Cette relation, appelée *relation de Lorentz*, est toujours valable dans un milieu isotrope ou cubique. Elle est indépendante de la forme – sphérique ou non – de l'échantillon.

Dans le cas d'un échantillon sphérique, la relation (1.9) se simplifie, et l'on a

$$\boldsymbol{E}_{\text{loc.}} = \boldsymbol{E}_{\text{ext.}}. \tag{1.11}$$

[1] Dans le cas simple d'un échantillon sphérique, $\mathcal{N}$=$4\pi/3$ pour tout axe.

1.2. Constante diélectrique, susceptibilité et polarisabilité

La *constante diélectrique* ϵ d'un milieu isotrope ou cubique est définie par

$$\boldsymbol{D} = \boldsymbol{E}_{\text{Max.}} + 4\pi \boldsymbol{P} = \epsilon \boldsymbol{E}_{\text{Max.}}. \tag{1.12}$$

On définit aussi la *susceptibilité électrique* χ par

$$\boldsymbol{P} = \chi \boldsymbol{E}_{\text{Max.}}. \tag{1.13}$$

D'un point de vue microscopique, on définit la *polarisabilité* α liée à chaque dipôle $\boldsymbol{p}$ par

$$\boldsymbol{p} = \alpha \boldsymbol{E}_{\text{loc.}}. \tag{1.14}$$

La polarisabilité caractérise une propriété atomique ou ionique, tandis que la constante diélectrique ou la susceptibilité électrique dépendent aussi de la manière dont les atomes ou les ions sont assemblés dans le cristal. Si N est le nombre de dipôles par unité de volume, on a

$$\boldsymbol{P} = N\alpha \boldsymbol{E}_{\text{loc.}}. \tag{1.15}$$

En utilisant les formules (1.10), (1.12), (1.13) et (1.15), on montre que la constante diélectrique ϵ et la polarisabilité α sont reliées par

$$\boxed{\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N\alpha.} \tag{1.16}$$

C'est la *relation de Clausius-Mossotti.*

On vérifie également que le champ local et le champ de Maxwell sont reliés par

$$\boldsymbol{E}_{\text{loc.}} = \frac{\epsilon + 2}{3} \boldsymbol{E}_{\text{Max.}}. \tag{1.17}$$

Par suite, pour un échantillon sphérique, la propriété (1.11) conduit à

$$\boldsymbol{E}_{\text{ext.}} = \frac{\epsilon + 2}{3} \boldsymbol{E}_{\text{Max.}}. \tag{1.18}$$

1.3. Relation avec les propriétés optiques

Il est utile pour la suite de rappeler le lien entre la constante diélectrique du milieu et ses propriétés optiques. L'*indice de réfraction complexe* $\hat{n}$ est défini par

$$\hat{n}^2 = \epsilon. \tag{1.19}$$

Il est de la forme $\hat{n} = n + i\kappa$, où n est l'indice de réfraction usuel, et κ le *coefficient d'extinction.* On a, en désignant respectivement par ϵ' et ϵ'' les parties réelle et imaginaire de ϵ,

$$\epsilon' = n^2 - \kappa^2, \qquad \epsilon'' = 2n\kappa. \tag{1.20}$$

On vérifie facilement à partir des équations de Maxwell que le champ électrique d'une onde électromagnétique se propageant dans le milieu parallèlement à l'axe z est de la forme

$$E = E_0 e^{-i\omega(t - nz/c)}\, e^{-\omega\kappa z/c}. \tag{1.21}$$

Le *coefficient d'absorption* K de l'onde est donc égal à $2\omega\kappa/c = \omega\epsilon''/nc.$

2. La polarisabilité

Le calcul de la susceptibilité ou de la polarisabilité requiert une étude microscopique du matériau. En pratique, il existe trois mécanismes principaux de polarisation, la *polarisation électronique*, la *polarisation ionique*, et la *polarisation orientationnelle* (ou *dipolaire*).

• La polarisation électronique provient du déplacement des électrons par rapport au noyau, c'est-à-dire de la déformation de la couche électronique. Dans le domaine optique, la constante diélectrique provient presque entièrement de la polarisation électronique, puisqu'à haute fréquence les contributions ionique et dipolaire sont faibles à cause de l'inertie des ions. On peut calculer la polarisabilité électronique en utilisant le modèle classique de l'électron élastiquement lié, ou, quantiquement, en faisant appel aux forces d'oscillateur[2].

• La polarisation ionique provient du déplacement relatif des ions de signe opposé en présence d'un champ électrique appliqué.

• La polarisation orientationnelle ou dipolaire apparaît dans des substances composées de moments électriques permanents plus ou moins libres de changer d'orientation dans le champ. C'est un cas courant dans les gaz et les liquides. Dans les solides, la rotation est en général bloquée, sauf dans les cristaux plastiques, où les molécules peuvent effectuer un mouvement de rotation, plus ou moins gêné par l'environnement.

C'est la polarisation orientationnelle que nous allons étudier ici. Nous considérons un liquide diélectrique formé de molécules ayant un moment dipolaire permanent, et nous allons chercher à calculer sa susceptibilité. Nous allons tout d'abord exposer la théorie phénoménologique proposée par P. Debye, appelée théorie de la *relaxation diélectrique*, puis appliquer à ce même problème la théorie de la réponse linéaire.

3. Théorie de Debye

Dans certains liquides tels que l'eau, l'alcool, ..., les constantes diélectriques statiques ont des valeurs importantes. Par exemple, pour l'eau à température ambiante, la constante diélectrique statique, notée ϵ_s, vaut 81, tandis que la constante diélectrique aux fréquences optiques[3], notée ϵ_∞, vaut 1.77. La différence entre ϵ_s et ϵ_∞ est due principalement à la polarisation par orientation des moments dipolaires, qui est effective aux basses fréquences, mais amortie au-dessus de 10^{10} Hz.

La polarisation orientationnelle se produit également dans certains cristaux constitués de molécules polaires comme HCl ou H_2O.

---

[2] Voir le chapitre 15.

[3] Le fait que $\epsilon_\infty \neq 1$ est dû aux autres mécanismes de polarisation qui entrent en jeu aux fréquences plus élevées que celles auxquelles l'on s'intéresse.

3.1. Le modèle de Debye

En 1929, P. Debye a expliqué les grandes valeurs de ϵ_s dans certains liquides en supposant que les molécules de ces liquides possèdent des moments électriques permanents. Il caractérise le retour à l'équilibre par un temps de relaxation[4] τ. Si la fréquence angulaire ω du champ électrique appliqué est très supérieure à $1/\tau$, la molécule ne peut plus suivre le champ. Debye propose ainsi pour la polarisabilité $\alpha(\omega)$ la forme fonctionnelle

$$\alpha(\omega) = \frac{\alpha_0}{1 - i\omega\tau}, \tag{3.1}$$

où α_0 désigne la polarisabilité orientationnelle statique.

Dans un liquide peu dense, $\epsilon(\omega) \simeq 1$. On peut donc simplifier la formule de Clausius-Mossotti (1.16) en écrivant[5]

$$\epsilon(\omega) - 1 = 4\pi N\alpha(\omega). \tag{3.2}$$

Il vient alors, dans le modèle de Debye[6],

$$\boxed{\epsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi N\alpha_0}{1 - i\omega\tau}.} \tag{3.3}$$

On déduit de l'équation (3.3) :

$$\begin{aligned} \epsilon'(\omega) - 1 &= (\epsilon_s - 1)\,\frac{1}{1 + \omega^2\tau^2}, \\ \epsilon''(\omega) &= (\epsilon_s - 1)\frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}, \end{aligned} \tag{3.4}$$

avec $\epsilon_s - 1 = 4\pi N\alpha_0$. Les courbes représentant en fonction de ω les parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique dans le modèle de Debye sont représentées sur la Fig. 1.

Une autre représentation usuelle est le *diagramme Cole-Cole*. On élimine ω entre $\epsilon'(\omega)$ et $\epsilon''(\omega)$, et on représente ϵ'' en fonction de ϵ'. Il vient ainsi :

$$(\epsilon' - \frac{\epsilon_s + 1}{2})^2 + \epsilon''^2 = \frac{(\epsilon_s - 1)^2}{4}. \tag{3.5}$$

Une caractéristique du modèle de relaxation de Debye est donc que le diagramme Cole-Cole est un demi-cercle centré en $(\epsilon_s + 1)/2$, et possédant un rayon égal à

[4] Les temps de relaxation peuvent dépendre fortement de la température. Les temps de relaxation dans les solides sont beaucoup plus longs que dans les liquides.

[5] Cela revient à confondre le champ extérieur et le champ de Maxwell.

[6] On a ici ϵ_∞=1, puisque l'on ne considère pas d'autres mécanismes de polarisation que la polarisation orientationnelle.

Fig. 1. Parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique en fonction de ω dans le modèle de Debye

$(\epsilon_s - 1)/2$. Le temps de relaxation peut être lu directement sur le diagramme Cole-Cole, puisque $\epsilon''(\omega)$ devient maximum à $\omega = 1/\tau$ (Fig. 2).

3.2. Coefficient d'absorption d'une onde électromagnétique

Le coefficient d'absorption est donné par

$$K = \omega\epsilon''/nc \simeq \omega\epsilon''/c, \tag{3.6}$$

puisque nous avons supposé le liquide peu dense et $\epsilon'(\omega) \simeq 1$. Dans le modèle de Debye, il vient :

$$K = \frac{\epsilon_s - 1}{c} \frac{\omega^2\tau}{1 + \omega^2\tau^2}. \tag{3.7}$$

Le coefficient d'absorption croît avec la fréquence, puis sature aux hautes fréquences : c'est le *plateau de Debye* (Fig. 2).

Fig. 2. Diagramme Cole-Cole et coefficient d'absorption dans le modèle de Debye

3.3. Discussion

En réalité, la théorie de Debye n'est valable qu'aux faibles fréquences ($\omega\tau \ll 1$). Si ω augmente, on observe en effet une modification du diagramme Cole-Cole, dans lequel apparaît alors une sorte de protubérance, c'est-à-dire une zone dans laquelle $\epsilon' < 1$ (Fig. 3).

De même, lorsqu'on étudie le coefficient d'absorption en fonction de la fréquence, on n'observe pas de plateau, mais une redescente de la courbe aux hautes fréquences (Fig. 3).

Fig. 3 Allure observée expérimentalement du diagramme Cole-Cole et du coefficient d'absorption

Le modèle de Debye est donc insuffisant en pratique pour expliquer convenablement l'allure des courbes de relaxation diélectrique effectivement observées dans les liquides polaires. Nous allons voir maintenant ce qu'apporte la théorie de la réponse linéaire.

4. Théorie de la réponse linéaire

Nous nous intéressons ici à des molécules "rigides", donc nous excluons celles qui présentent des degrés de rotation internes libres ou presque libres. La mécanique classique constitue une bonne approximation pour le mouvement orientationnel des molécules, puisque dans un intervalle d'énergie d'ordre kT il existe à température ambiante beaucoup de niveaux de rotation.

4.1. Expression de la constante diélectrique à l'aide d'une fonction de corrélation à l'équilibre

Nous supposons que le champ extérieur, parallèle à l'axe x, produit seulement une petite perturbation. En présence du champ extérieur appliqué, le hamiltonien s'écrit

$$H = H_0 - \boldsymbol{M}.\boldsymbol{E}_{\text{ext.}}. \tag{4.1}$$

Le moment dipolaire moyen, parallèle à l'axe x, est de la forme

$$\langle \boldsymbol{M}(t)\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\chi}_{MM}(t-t')\, \boldsymbol{E}_{\text{ext.}}(t')\, dt', \tag{4.2}$$

où la fonction de réponse $\tilde{\chi}_{MM}(t)$ est donnée par la formule de Kubo classique

$$\tilde{\chi}_{MM}(t) = \beta\theta(t)\langle M(t)\dot{M}(0)\rangle, \qquad \beta = \frac{1}{kT}. \tag{4.3}$$

En utilisant les propriétés générales des fonctions de corrélation à l'équilibre, on peut réécrire $\tilde{\chi}_{MM}(t)$ sous la forme

$$\tilde{\chi}_{MM}(t) = -\beta\theta(t)\langle \dot{M}(t)M(0)\rangle. \tag{4.4}$$

Par transformation de Fourier, on obtient, avec des notations évidentes,

$$\langle M(\omega)\rangle = \chi_{MM}(\omega)E_{\text{ext.}}(\omega). \tag{4.5}$$

La susceptibilité électrique $\chi(\omega)$, quant à elle, relie la polarisation moyenne au champ de Maxwell. On a

$$\chi(\omega) = \frac{\langle P\rangle}{E_{\text{Max.}}} = \frac{\langle M\rangle}{VE_{\text{ext.}}}\,\frac{E_{\text{ext.}}}{E_{\text{Max.}}}, \tag{4.6}$$

soit, en utilisant la formule (1.18),

$$\chi(\omega) = \frac{\langle M\rangle}{VE_{\text{ext.}}}\,\frac{\epsilon(\omega)+2}{3}. \tag{4.7}$$

On a donc la relation

$$\frac{\epsilon(\omega)-1}{4\pi} = \frac{1}{V}\,\frac{\epsilon(\omega)+2}{3}\,\chi_{MM}(\omega), \tag{4.8}$$

c'est-à-dire encore

$$\frac{\epsilon(\omega)-1}{\epsilon(\omega)+2} = \frac{4\pi}{3V}\int_0^{\infty} \tilde{\chi}_{MM}(t)\, e^{i\omega t}\, dt. \tag{4.9}$$

En reportant dans cette dernière équation l'expression (4.4) de la fonction de réponse $\tilde{\chi}_{MM}(t)$, il vient

$$\frac{\epsilon(\omega)-1}{\epsilon(\omega)+2} = -\frac{4\pi\beta}{3V}\int_0^{\infty} \frac{d}{dt}\,\langle M(0)M(t)\rangle\, e^{i\omega t}\, dt. \tag{4.10}$$

À cause de l'isotropie moyenne du liquide, l'équation (4.10) peut se réécrire sous la forme

$$\frac{\epsilon(\omega)-1}{\epsilon(\omega)+2} = -\frac{4\pi}{9kTV}\int_0^{\infty} \frac{d}{dt}\langle \boldsymbol{M}(0).\boldsymbol{M}(t)\rangle\, e^{i\omega t}\, dt. \tag{4.11}$$

La formule (4.11) est de validité générale, quelle que soit l'origine du moment dipolaire de l'échantillon (polarisation ionique, orientationnelle, ...). Nous allons ici l'appliquer au cas de la polarisation orientationnelle des fluides polaires peu denses.

4.2. Constante diélectrique d'un fluide peu dense constitué de moléculaires polaires peu polarisables

Dans un fluide peu dense, on a $\epsilon(\omega) \simeq 1$. La formule (4.11) se simplifie :

$$\epsilon(\omega) - 1 = -\frac{4\pi}{3kTV} \int_0^\infty \frac{d}{dt}\langle \boldsymbol{M}(0).\boldsymbol{M}(t)\rangle \, e^{i\omega t} \, dt. \tag{4.12}$$

Lorsque les molécules sont peu polarisables, le moment électrique du système trouve son origine essentiellement dans l'orientation des dipôles moléculaires. En effet, le moment dipolaire $\boldsymbol{M}$ dépend, de manière générale, des coordonnées des centres de masse des molécules (désignées symboliquement par $\boldsymbol{r}$), de l'ensemble des angles d'Euler dans le référentiel du laboratoire (désignés symboliquement par Ω), et enfin des coordonnées internes fixant la position des noyaux dans les molécules (désignées symboliquement par n_i). On peut écrire, si les déplacements internes restent de faible amplitude,

$$\boldsymbol{M} = \boldsymbol{M}(\boldsymbol{r}, \Omega, 0) + \sum_i \frac{\partial \boldsymbol{M}}{\partial n_i} n_i + \cdots, \tag{4.13}$$

soit

$$\boldsymbol{M} = \boldsymbol{M}_0 + \boldsymbol{M}_1, \tag{4.14}$$

où $\boldsymbol{M}_0$ est la contribution due à l'orientation des molécules, considérées comme des bâtonnets rigides, et $\boldsymbol{M}_1$ est la contribution des vibrations des molécules, supposées de faible amplitude. La contribution la plus importante est $\boldsymbol{M}_0$. C'est la seule dont nous tenons compte ici, ce qui revient à faire $\epsilon_\infty = 1$. On écrit donc simplement :

$$\epsilon(\omega) - 1 = -\frac{4\pi}{3kTV} \int_0^\infty \frac{d}{dt}\langle \boldsymbol{M}_0(0).\boldsymbol{M}_0(t)\rangle \, e^{i\omega t} \, dt. \tag{4.15}$$

4.3. Calcul de la fonction d'autocorrélation $\langle \boldsymbol{M}_0(\boldsymbol{0}).\boldsymbol{M}_0(\boldsymbol{t})\rangle$

$\boldsymbol{M}_0$ est la somme des moments dipolaires individuels des différentes molécules polaires :

$$\boldsymbol{M}_0 = \sum_i \boldsymbol{\mu}_i. \tag{4.16}$$

Le fluide étant dilué, les corrélations d'orientation entre des molécules différentes sont négligeables :

$$\langle \boldsymbol{\mu}_i(0).\boldsymbol{\mu}_j(t)\rangle \simeq 0, \qquad i \neq j. \tag{4.17}$$

On a donc :

$$\langle \boldsymbol{M}_0(0).\boldsymbol{M}_0(t)\rangle = \sum_i \langle \boldsymbol{\mu}_i(0).\boldsymbol{\mu}_i(t)\rangle = N\langle \boldsymbol{\mu}_i(0).\boldsymbol{\mu}_i(t)\rangle. \tag{4.18}$$

En reportant cette expression de la fonction d'autocorrélation $\langle \boldsymbol{M}_0(0).\boldsymbol{M}_0(t)\rangle$ dans la formule (4.15) pour $\epsilon(\omega)$, on obtient :

$$\epsilon(\omega) - 1 = -\frac{4\pi N}{3kTV} \int_0^\infty \frac{d}{dt} \langle \boldsymbol{\mu}_i(0).\boldsymbol{\mu}_i(t)\rangle \, e^{i\omega t} \, dt. \tag{4.19}$$

La constante diélectrique statique se calcule facilement. À fréquence nulle, on déduit en effet de la formule (4.19)[7] :

$$\epsilon_s - 1 = \frac{4\pi N}{3kTV} \langle \boldsymbol{\mu}_i^2(0)\rangle. \tag{4.20}$$

On déduit des équations (4.19) et (4.20) :

$$\frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon_s - 1} = -\int_0^\infty \frac{d}{dt} \left[\frac{\langle \boldsymbol{\mu}_i(0).\boldsymbol{\mu}_i(t)\rangle}{\langle \boldsymbol{\mu}_i^2(0)\rangle} \right] e^{i\omega t} \, dt. \tag{4.21}$$

Si $\boldsymbol{u}_i$ désigne le vecteur unitaire parallèle à $\boldsymbol{\mu}_i$, on peut réécrire l'équation (4.21) sous la forme

$$\boxed{\frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon_s - 1} = -\int_0^\infty \frac{dS(t)}{dt} \, e^{i\omega t} \, dt,} \tag{4.22}$$

où la fonction d'autocorrélation

$$S(t) = \langle \boldsymbol{u}_i(0).\boldsymbol{u}_i(t)\rangle \tag{4.23}$$

est une mesure de la corrélation de $\boldsymbol{u}_i(t)$ avec $\boldsymbol{u}_i(0)$. Initialement, $S(t=0)$ vaut $u_i^2(0) = 1$; au fur et à mesure des collisions que subit la molécule, $S(t)$ décroît et tend vers zéro aux grands temps.

4.4. La fonction d'autocorrélation $S(t)$

Le calcul explicite de $S(t)$ nécessite un modèle de dynamique microscopique du dipôle rigide. Si, en première approximation, on suppose simplement que $S(t)$ décroît exponentiellement à partir de sa valeur initiale, c'est-à-dire si l'on écrit

$$S(t) = e^{-|t|/\tau}, \tag{4.24}$$

le temps de relaxation τ étant une mesure de la durée de la corrélation, on obtient pour la constante diélectrique l'expression

$$\frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon_s - 1} = \int_0^\infty \frac{1}{\tau} \, e^{-t/\tau} \, e^{i\omega t} \, dt = \frac{1}{1 - i\omega\tau}, \tag{4.25}$$

---

[7] La fonction d'autocorrélation $\langle \boldsymbol{\mu}_i(0).\boldsymbol{\mu}_i(t)\rangle$ tend vers 0 aux grands temps, comme nous le verrons ci-dessous.

qui n'est autre que le résultat de Debye.

Cependant, aux fréquences mettant en jeu des temps $|t| \ll \tau$, ce résultat n'est pas correct. La forme exponentielle – "en toile de tente" – de $S(t)$ n'est pas valable aux temps courts (on comprendra mieux ceci après avoir étudié le mouvement brownien). On peut montrer qu'en fait la fonction $S(t)$ doit être analytique à l'origine. De plus – comme toute fonction d'autocorrélation classique – $S(t)$ est une fonction paire. Elle doit donc posséder à l'origine une tangente horizontale[8]. On peut écrire, en intégrant par parties l'expression (4.22),

$$\frac{\epsilon(\omega)-1}{\epsilon_s-1} = -\frac{1}{i\omega}\, e^{i\omega t}\dot{S}(t)\Big|_0^\infty + \frac{1}{i\omega}\int_0^\infty \ddot{S}(t)\, e^{i\omega t}\, dt. \tag{4.26}$$

En réitérant cette intégration par parties, on engendre un développement de $\epsilon(\omega)$ en puissances inverses de ω :

$$\frac{\epsilon(\omega)-1}{\epsilon_s-1} = \frac{\dot{S}(0)}{i\omega} - \frac{\ddot{S}(0)}{(i\omega)^2} + \cdots. \tag{4.27}$$

Comme $\dot{S}(0) = 0$, le premier terme non nul du développement (4.27) est le terme en $\ddot{S}(0)$. Par suite, aux grandes valeurs de ω,

$$\frac{\epsilon(\omega)-1}{\epsilon_s-1} \simeq \frac{\ddot{S}(0)}{\omega^2}. \tag{4.28}$$

Cette quantité est négative. En prenant les parties réelle et imaginaire[9] des deux membres de l'équation (4.28), il vient :

$$\begin{aligned} \frac{\epsilon'(\omega)-1}{\epsilon_s-1} &= \frac{\ddot{S}(0)}{\omega^2} \\ \frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon_s-1} &= 0. \end{aligned} \tag{4.29}$$

Ceci explique la protubérance $\epsilon' < 1$ observée sur le diagramme Cole-Cole.

En ce qui concerne le coefficient d'absorption $K = \omega\epsilon''/nc$, on trouve que, lorsque $\omega \to \infty$, il tend vers zéro. Ceci explique la redescente de la courbe observée aux hautes fréquences.

---

[8] La forme (4.24) de $S(t)$ utilisée dans le modèle de Debye n'est qu'une approximation, qui ne possède pas cette propriété d'analyticité à l'origine.

[9] Dans le calcul effectué ici, nous avons négligé les corrélations d'orientation entre des molécules différentes. Ceci explique le résultat ϵ''=0. Si l'on tient compte également de ces corrélations, on obtient une partie imaginaire non nulle de la constante diélectrique.

Bibliographie

N.W. Ashcroft et N.D. Mermin, *Solid state physics*, W.B. Saunders Company, Philadelphie, 1976.

R.H. Cole, *Correlation function theory of dielectric relaxation*, J. Chem. Phys. **42**, 637 (1965).

S.H. Glarum, *Dielectric relaxation of polar liquids*, J. Chem. Phys. **33**, 1371 (1960).

W. Jones et N.H. March, *Theoretical solid-state physics : non-equilibrium and disorder*, Tome 2, Dover Publications, New York, 1973.

C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, Quatrième édition, Wiley, New York, 1971.

R. Kubo, M. Toda et N. Hashitsume, *Statistical physics II : nonequilibrium statistical mechanics*, Seconde édition, Springer-Verlag, Berlin, 1991.

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

21. Théorie quantique du transport

1. Formules de Kubo-Nakano

1.1. Conductivité en champ électrique uniforme

On considère un matériau conducteur auquel on applique un champ électrique spatialement uniforme $\boldsymbol{E}(t)$. La théorie de la réponse linéaire permet d'exprimer la conductivité dépendant de la fréquence, $\sigma(\omega)$, à l'aide d'une fonction de corrélation courant-courant.

Le hamiltonien de perturbation par le champ électrique peut s'écrire[1]

$$H_1(t) = -e \sum_i \boldsymbol{r}_i . \boldsymbol{E}(t), \tag{1.1}$$

où la sommation est étendue à tous les électrons de l'échantillon de volume V. Pour un champ électrique appliqué selon la direction β, on a

$$H_1(t) = -e \sum_i r_{i,\beta} E_\beta(t). \tag{1.2}$$

L'opérateur densité de courant est défini par

$$\boldsymbol{J} = \frac{e}{V} \sum_i \boldsymbol{v}_i, \tag{1.3}$$

où $\boldsymbol{v_i} = \dot{\boldsymbol{r}}_i$ est la vitesse de l'électron i. La composante de $\boldsymbol{J}$ sur l'axe α est :

$$J_\alpha = \frac{e}{V} \sum_i v_{i,\alpha}. \tag{1.4}$$

On peut calculer la valeur moyenne de J_α en appliquant la théorie générale de la réponse linéaire. On utilise les formules du chapitre 17, avec $A \equiv e \sum_i r_{i,\beta}$ et $B \equiv J_\alpha$. La valeur moyenne de J_α s'écrit

$$\langle J_\alpha(t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\chi}_{BA}(t-t') E_\beta(t')\, dt'. \tag{1.5}$$

[1] Dans les expressions ci-dessous, les quantités $\boldsymbol{r}_i$ et $\boldsymbol{p}_i$ sont les opérateurs position et impulsion des différents électrons.

La fonction de réponse $\tilde{\chi}_{BA}(t)$ est donnée par

$$\tilde{\chi}_{BA}(t) = \frac{i}{\hbar}\theta(t)\langle[J_\alpha(t), e\sum_i r_{i,\beta}]\rangle. \tag{1.6}$$

Le système non perturbé étant à l'équilibre thermique, on peut aussi écrire, de manière équivalente, en utilisant la fonction de corrélation canonique de Kubo,

$$\tilde{\chi}_{BA}(t) = \theta(t)\, V \int_0^\beta \langle J_\beta(-i\hbar\lambda)J_\alpha(t)\rangle\, d\lambda. \tag{1.7}$$

La susceptibilité généralisée correspondante est la conductivité électrique. C'est un tenseur d'éléments

$$\boxed{\sigma_{\alpha\beta}(\omega) = V \lim_{\epsilon\to 0^+}\int_0^\infty e^{(i\omega-\epsilon)t}\, dt \int_0^\beta \langle J_\beta(-i\hbar\lambda)J_\alpha(t)\rangle\, d\lambda.} \tag{1.8}$$

La relation (1.8) est la *formule de Kubo-Nakano* pour la conductivité. En utilisant le fait que la fonction de réponse $\tilde{\chi}_{BA}(t)$ (formule (1.8)) est réelle, on peut aussi écrire le tenseur de conductivité sous la forme

$$\sigma_{\alpha\beta}(\omega) = V \lim_{\epsilon\to 0^+}\int_0^\infty e^{(i\omega-\epsilon)t}\, dt \int_0^\beta \langle J_\alpha(0)J_\beta(-t+i\hbar\lambda)\rangle\, d\lambda. \tag{1.9}$$

La conductivité se calcule donc à partir d'une fonction de corrélation courant-courant. De manière générale, les formules qui permettent d'exprimer les coefficients de transport à partir des fonctions de corrélation de courants appropriées sont appelées *formules de Kubo*. La formule (1.8) ou la formule (1.9) pour le tenseur de conductivité en champ électrique uniforme en sont des exemples.

1.2. Conductivité dans le cas général

L'étude précédente peut être étendue au cas où le champ électrique appliqué dépend, non seulement du temps, mais aussi de la position. La conductivité électrique est alors une fonction, non seulement de la fréquence angulaire, mais aussi du vecteur d'onde.

On considère un système décrit par un hamiltonien non perturbé H_0. Les formules de la théorie générale de la réponse linéaire, telles que nous les avons écrites au chapitre 17, s'appliquent pour un hamiltonien de perturbation de la forme

$$H_1(t) = -\int a(\boldsymbol{r},t)\, A(\boldsymbol{r})\, d\boldsymbol{r}. \tag{1.10}$$

Dans l'équation ci-dessus, $A(\boldsymbol{r})$ est l'opérateur qui se couple au champ appliqué $a(\boldsymbol{r},t)$.

Pour un champ électrique appliqué non homogène $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)$, la perturbation est décrite par le hamiltonien

$$H_1(t) = \int \phi(\boldsymbol{r},t)\,\rho(\boldsymbol{r})\,d\boldsymbol{r}, \tag{1.11}$$

où l'opérateur $\rho(\boldsymbol{r}) = e\sum_i \delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_i)$ est la densité de charges au point $\boldsymbol{r}$ et où $\phi(\boldsymbol{r},t)$ désigne le potentiel électrostatique dont dérive le champ : $E_\beta = -\boldsymbol{\nabla}_\beta\phi(\boldsymbol{r},t)$. Sous la forme (1.11), l'identification des quantités $a(\boldsymbol{r},t)$ et $A(\boldsymbol{r})$ figurant dans l'expression générale (1.10) n'est pas immédiate.

Pour faire le lien avec les formules générales, on peut introduire l'opérateur dérivé de H_1, noté $\dot{H}_1$, et défini par

$$\dot{H}_1 = \frac{1}{i\hbar}\,[H_1, H_0]. \tag{1.12}$$

La dérivation correspond à l'évolution non perturbée de H_1. Avec les notations générales (formule (1.10)), on a

$$\dot{H}_1 = -\int a(\boldsymbol{r},t)\,\dot{A}(\boldsymbol{r})\,d\boldsymbol{r}. \tag{1.13}$$

Dans le cas du hamiltonien (1.11), on a

$$\dot{H}_1 = \int \phi(\boldsymbol{r},t)\,\dot{\rho}(\boldsymbol{r})\,d\boldsymbol{r}. \tag{1.14}$$

L'équation de continuité

$$\dot{\rho}(\boldsymbol{r}) = -\boldsymbol{\nabla}.\boldsymbol{J}(\boldsymbol{r}). \tag{1.15}$$

permet de relier $\dot{\rho}(\boldsymbol{r})$ à l'opérateur densité de courant au point $\boldsymbol{r}$, $\boldsymbol{J}(\boldsymbol{r})$, défini par

$$\boldsymbol{J}(\boldsymbol{r}) = \frac{e}{2}\sum_i \{\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_i), \boldsymbol{v}_i\}_+ = \frac{e}{2}\sum_i \left(\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_i)\,\boldsymbol{v}_i + \boldsymbol{v}_i\,\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_i)\right). \tag{1.16}$$

L'expression (1.14) de $\dot{H}_1$ se réécrit alors

$$\dot{H}_1 = -\int \phi(\boldsymbol{r},t)\,\boldsymbol{\nabla}.\boldsymbol{J}(\boldsymbol{r})\,d\boldsymbol{r}. \tag{1.17}$$

Dans l'équation ci-dessus, l'intégrale sur $\boldsymbol{r}$ se met sous la forme suivante :

$$\int \phi(\boldsymbol{r},t)[\boldsymbol{\nabla}.\boldsymbol{J}(\boldsymbol{r})]\,d\boldsymbol{r} = \int \boldsymbol{\nabla}.[\phi(\boldsymbol{r},t)\boldsymbol{J}(\boldsymbol{r})]\,d\boldsymbol{r} - \int \boldsymbol{J}(\boldsymbol{r}).\boldsymbol{\nabla}\phi(\boldsymbol{r},t)\,d\boldsymbol{r}. \tag{1.18}$$

Le premier terme de l'équation (1.18) peut être transformé en intégrale de surface du flux $\phi(\boldsymbol{r},t)\,\boldsymbol{J}(\boldsymbol{r})$, et peut être annulé par un choix convenable des conditions aux limites. On obtient alors

$$\dot{H}_1 = -\int E_\beta(\boldsymbol{r},t)\,J_\beta(\boldsymbol{r})\,d\boldsymbol{r}. \tag{1.19}$$

Cette expression de $\dot{H}_1$ est de la forme (1.13), avec $a(\boldsymbol{r},t) \equiv E_\beta(\boldsymbol{r},t)$ et $\dot{A} \equiv J_\beta(\boldsymbol{r})$. On peut alors appliquer les formules générales de la théorie de la réponse linéaire, avec $B \equiv J_\alpha$.

On écrit :

$$\langle J_\alpha(\boldsymbol{r},t)\rangle = \int d\boldsymbol{r}' \int_{-\infty}^{\infty} E_\beta(\boldsymbol{r}',t')\tilde{\chi}_{BA}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}',t-t')\,dt'. \tag{1.20}$$

La fonction de réponse $\tilde{\chi}_{BA}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}',t-t')$ est donnée, à l'aide de la fonction de corrélation canonique de Kubo, par

$$\tilde{\chi}_{BA}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}',t-t') = \theta(t-t') \int_0^\beta \langle J_\beta(\boldsymbol{r}',-i\hbar\lambda)J_\alpha(\boldsymbol{r},t-t')\rangle\,d\lambda. \tag{1.21}$$

Définissant la transformée de Fourier spatiale et temporelle $E_\beta(\boldsymbol{q},\omega)$ de $E_\beta(\boldsymbol{r},t)$ par $E_\beta(\boldsymbol{q},\omega) = \int d\boldsymbol{r} \int E_\beta(\boldsymbol{r},t)\,e^{-i(\boldsymbol{q}.\boldsymbol{r}-\omega t)}dt$ et la transformée de Fourier $\langle J_\alpha(\boldsymbol{q},\omega)\rangle$ de $\langle J_\alpha(\boldsymbol{r},t)\rangle$ par $\langle J_\alpha(\boldsymbol{q},\omega)\rangle = \int d\boldsymbol{r} \int \langle J_\alpha(\boldsymbol{r},t)\rangle\,e^{-i(\boldsymbol{q}.\boldsymbol{r}-\omega t)}dt$, on obtient, par transformation de Fourier de l'équation (1.20),

$$\langle J_\alpha(\boldsymbol{q},\omega)\rangle = \sigma_{\alpha\beta}(\boldsymbol{q},\omega)\,E_\beta(\boldsymbol{q},\omega). \tag{1.22}$$

Dans l'équation (1.22), $\sigma_{\alpha,\beta}(\boldsymbol{q},\omega)$ désigne le tenseur de susceptibilité généralisée associé à la fonction de réponse définie ci-dessus (formule (1.21)). C'est le tenseur de conductivité électrique. Il est donné par l'expression

$$\sigma_{\alpha\beta}(\boldsymbol{q},\omega) = \int d(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')e^{-i\boldsymbol{q}.(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')} \lim_{\epsilon\to 0^+} \int_0^\infty d(t-t')e^{(i\omega-\epsilon)(t-t')} \int_0^\beta \langle J_\beta(\boldsymbol{r}',-i\hbar\lambda)J_\alpha(\boldsymbol{r},t-t')\rangle d\lambda. \tag{1.23}$$

En introduisant l'intégration supplémentaire $\frac{1}{V}\int d\boldsymbol{r} = 1$, et en effectuant le changement de variables $(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') \to (\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$, on vérifie facilement que l'expression (1.23) peut se mettre sous une forme équivalente faisant intervenir une fonction de corrélation des transformées de Fourier de la densité de courant. Ceci conduit à la formule de Kubo :

$$\boxed{\sigma_{\alpha\beta}(\boldsymbol{q},\omega) = \frac{1}{V}\lim_{\epsilon\to 0^+} \int_0^\infty dt\,e^{(i\omega-\epsilon)t} \int_0^\beta \langle J_\beta(-\boldsymbol{q},-i\hbar\lambda)J_\alpha(\boldsymbol{q},t)\rangle\,d\lambda.} \tag{1.24}$$

On peut aussi écrire $\sigma_{\alpha\beta}(\boldsymbol{q},\omega)$ sous la forme équivalente :

$$\sigma_{\alpha\beta}(\boldsymbol{q},\omega) = \frac{1}{V}\lim_{\epsilon\to 0^+} \int_0^\infty dt\,e^{(i\omega-\epsilon)t} \int_0^\beta \langle J_\alpha(\boldsymbol{q},0)J_\beta(-\boldsymbol{q},-t+i\hbar\lambda)\rangle\,d\lambda. \tag{1.25}$$

2. Formule de Kubo-Greenwood

Dans certains cas, on peut expliciter davantage la formule de Kubo (1.23). En particulier, il est possible – et commode – d'exprimer la partie réelle de la conductivité à vecteur d'onde nul, $\Re e\, \sigma_{\alpha\beta}(\boldsymbol{q}=0,\omega)$, en utilisant les états électroniques à une particule.

2.1. Rappels de seconde quantification

Le gaz considéré est un gaz d'électrons, c'est-à-dire de fermions. Si les électrons sont libres, les états propres à une particule sont des ondes planes, définies par leur vecteur d'onde $\boldsymbol{k}_i$. L'ensemble des électrons peut être décrit dans une représentation en nombres d'occupation : on introduit le nombre n_i d'occupation de l'état à une particule $|\boldsymbol{k}_i\rangle$. Comme il s'agit de fermions, n_i peut valoir soit 0, soit 1. Les opérateurs création et annihilation d'une particule dans l'état $|\boldsymbol{k}_i\rangle$ agissent de la façon suivante sur l'état $|n_1 \dots n_i \dots\rangle$,

$$\begin{aligned} a_i^\dagger \,|n_1 \dots n_i \dots\rangle &= (-1)^{\Sigma_i}(1-n_i)\,|n_1 \dots n_i + 1 \dots\rangle, \\ a_i \,|n_1 \dots n_i \dots\rangle &= (-1)^{\Sigma_i} n_i \,|n_1 \dots n_i - 1 \dots\rangle, \end{aligned} \tag{2.1}$$

avec

$$\Sigma_i = n_1 + n_2 + \cdots + n_{i-1}. \tag{2.2}$$

On définit les opérateurs champ (création et annihilation de particules au point $\boldsymbol{r}$) par

$$\begin{aligned} \psi^\dagger(\boldsymbol{r},t) &= \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_i e^{-i\boldsymbol{k}_i\cdot\boldsymbol{r}} a^\dagger_{\boldsymbol{k}_i}(t), \\ \psi(\boldsymbol{r},t) &= \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_i e^{i\boldsymbol{k}_i\cdot\boldsymbol{r}} a_{\boldsymbol{k}_i}(t), \end{aligned} \tag{2.3}$$

ou, plus généralement, si les états propres à une particule sont des fonctions $\phi_{\boldsymbol{k}_i}(\boldsymbol{r})$, par

$$\begin{aligned} \psi^\dagger(\boldsymbol{r},t) &= \sum_i \phi^*_{\boldsymbol{k}_i}(\boldsymbol{r}) a^\dagger_{\boldsymbol{k}_i}(t), \\ \psi(\boldsymbol{r},t) &= \sum_i \phi_{\boldsymbol{k}_i}(\boldsymbol{r}) a_{\boldsymbol{k}_i}(t). \end{aligned} \tag{2.4}$$

On a

$$a_{\boldsymbol{k}_i}(t) = e^{-i\epsilon_{k_i} t/\hbar}\, a_{\boldsymbol{k}_i}(0), \tag{2.5}$$

où les $\epsilon_{\boldsymbol{k}_i}$ sont les énergies des états propres à un électron. Les opérateurs création et annihilation vérifient les relations d'anticommutation

$$\begin{aligned} \{a_{\boldsymbol{k}_i}, a^\dagger_{\boldsymbol{k}_j}\}_+ &= \delta_{ij}, \\ \{a_{\boldsymbol{k}_i}, a_{\boldsymbol{k}_j}\}_+ &= 0, \\ \{a^\dagger_{\boldsymbol{k}_i}, a^\dagger_{\boldsymbol{k}_j}\}_+ &= 0. \end{aligned} \tag{2.6}$$

2.2. Expression des courants $J_\alpha(q=0,t)$ et $J_\beta(q=0,-i\hbar\lambda)$ à l'aide des états à une particule

Pour exprimer la densité de courant à l'aide des opérateurs champ, on part de l'équation de continuité (1.15), où la densité de charges s'exprime comme

$$\rho(\boldsymbol{r},t) = e\,\psi^\dagger(\boldsymbol{r},t)\psi(\boldsymbol{r},t). \tag{2.7}$$

La composante α de l'opérateur densité de courant s'écrit donc, à l'aide des opérateurs champ, sous la forme

$$J_\alpha(\boldsymbol{r},t) = \frac{e\hbar}{2mi}\left(\psi^\dagger(\boldsymbol{r},t)\frac{\partial\psi(\boldsymbol{r},t)}{\partial x_\alpha} - \frac{\partial\psi^\dagger(\boldsymbol{r},t)}{\partial x_\alpha}\psi(\boldsymbol{r},t)\right). \tag{2.8}$$

La transformée de Fourier spatiale de $J_\alpha(\boldsymbol{r},t)$ est

$$J_\alpha(\boldsymbol{q},t) = \int d\boldsymbol{r}\, e^{-i\boldsymbol{q}.\boldsymbol{r}}\,\frac{e\hbar}{2mi}\sum_{\boldsymbol{k}_1,\boldsymbol{k}_2}\left[\phi^*_{\boldsymbol{k}_1}(\boldsymbol{r})\frac{\partial\phi_{\boldsymbol{k}_2}(\boldsymbol{r})}{\partial x_\alpha}a^\dagger_{\boldsymbol{k}_1}a_{\boldsymbol{k}_2} - \frac{\partial\phi^*_{\boldsymbol{k}_1}(\boldsymbol{r})}{\partial x_\alpha}\phi_{\boldsymbol{k}_2}(\boldsymbol{r})a^\dagger_{\boldsymbol{k}_1}a_{\boldsymbol{k}_2}\right]. \tag{2.9}$$

À vecteur d'onde nul, il vient :

$$J_\alpha(\boldsymbol{q}=0,t) = \int d\boldsymbol{r}\,\frac{e\hbar}{2mi}\sum_{\boldsymbol{k}_1,\boldsymbol{k}_2}\left[\phi^*_{\boldsymbol{k}_1}(\boldsymbol{r})\frac{\partial\phi_{\boldsymbol{k}_2}(\boldsymbol{r})}{\partial x_\alpha}a^\dagger_{\boldsymbol{k}_1}a_{\boldsymbol{k}_2} - \frac{\partial\phi^*_{\boldsymbol{k}_1}(\boldsymbol{r})}{\partial x_\alpha}\phi_{\boldsymbol{k}_2}(\boldsymbol{r})a^\dagger_{\boldsymbol{k}_1}a_{\boldsymbol{k}_2}\right]. \tag{2.10}$$

Dans les formules (2.9) et (2.10), les opérateurs $a^\dagger_{\boldsymbol{k}_1}$ et $a_{\boldsymbol{k}_2}$ sont pris à l'instant t. Il est possible d'intégrer par parties le second terme de la formule (2.10). Le terme tout intégré ne donne aucune contribution, et l'autre terme vient doubler le premier. On obtient finalement

$$J_\alpha(\boldsymbol{q}=0,t) = \frac{e}{m}\sum_{\boldsymbol{k}_1,\boldsymbol{k}_2}\langle\boldsymbol{k}_1|p_\alpha|\boldsymbol{k}_2\rangle a^\dagger_{\boldsymbol{k}_1}(t)a_{\boldsymbol{k}_2}(t), \tag{2.11}$$

où p_α désigne la composante de l'impulsion selon la direction α, définie par l'opérateur $p_\alpha = (\hbar/i)\partial/\partial x_\alpha$. On en déduit, en utilisant la formule (2.5),

$$\begin{aligned} J_\alpha(\boldsymbol{q}=0,t) &= \frac{e}{m}\sum_{\boldsymbol{k}_1,\boldsymbol{k}_2}\langle\boldsymbol{k}_1|p_\alpha|\boldsymbol{k}_2\rangle\, e^{i(\epsilon_{k_1}-\epsilon_{k_2})t/\hbar}\, a^\dagger_{\boldsymbol{k}_1}(0)a_{\boldsymbol{k}_2}(0),\\ J_\beta(\boldsymbol{q}=0,-i\hbar\lambda) &= \frac{e}{m}\sum_{\boldsymbol{k}_3,\boldsymbol{k}_4}\langle\boldsymbol{k}_3|p_\beta|\boldsymbol{k}_4\rangle\, e^{(\epsilon_{k_3}-\epsilon_{k_4})\lambda}\, a^\dagger_{\boldsymbol{k}_3}(0)a_{\boldsymbol{k}_4}(0). \end{aligned} \tag{2.12}$$

Notons que les opérateurs $J_\alpha(\boldsymbol{q}=0)$ et $J_\beta(\boldsymbol{q}=0)$ sont hermitiques. Cette propriété jouera un rôle crucial dans ce qui suit.

2.3. Calcul de la partie réelle du tenseur de conductivité à vecteur d'onde nul

On reporte les expressions (2.12) de $J_\alpha(0,t)$ et de $J_\beta(0,-i\hbar\lambda)$ dans la formule de Kubo (1.24) pour $\sigma_{\alpha,\beta}(\boldsymbol{q},\omega)$, dans laquelle on fait $\boldsymbol{q}=0$. Il vient ainsi :

$$\sigma_{\alpha\beta}(\boldsymbol{q}=0,\omega)=\frac{1}{V}\lim_{\epsilon\to 0^+}\int_0^\infty dt\, e^{(i\omega-\epsilon)t}\sum_{\boldsymbol{k}_1,\boldsymbol{k}_2,\boldsymbol{k}_3,\boldsymbol{k}_4}\frac{e^2}{m^2}\langle\boldsymbol{k}_1|p_\alpha|\boldsymbol{k}_2\rangle\langle\boldsymbol{k}_3|p_\beta|\boldsymbol{k}_4\rangle$$
$$e^{-i(\epsilon_{k_2}-\epsilon_{k_1})t/\hbar}\langle a^\dagger_{\boldsymbol{k}_3}a_{\boldsymbol{k}_4}a^\dagger_{\boldsymbol{k}_1}a_{\boldsymbol{k}_2}\rangle\int_0^\beta e^{(\epsilon_{k_3}-\epsilon_{k_4})\lambda}\,d\lambda. \tag{2.13}$$

Il reste donc à calculer la valeur moyenne à l'équilibre $\langle a^\dagger_{\boldsymbol{k}_3}a_{\boldsymbol{k}_4}a^\dagger_{\boldsymbol{k}_1}a_{\boldsymbol{k}_2}\rangle = Z^{-1}\,\mathrm{Tr}\,(e^{-\beta H_0}a^\dagger_{\boldsymbol{k}_3}a_{\boldsymbol{k}_4}a^\dagger_{\boldsymbol{k}_1}a_{\boldsymbol{k}_2})$. Les deux seules possibilités d'avoir un résultat non nul en moyenne sont $\boldsymbol{k}_1=\boldsymbol{k}_2, \boldsymbol{k}_3=\boldsymbol{k}_4$ et $\boldsymbol{k}_1=\boldsymbol{k}_4$, $\boldsymbol{k}_2=\boldsymbol{k}_3$.

La contribution du terme $\boldsymbol{k}_1=\boldsymbol{k}_2, \boldsymbol{k}_3=\boldsymbol{k}_4$ contient la somme

$$\sum_{\boldsymbol{k}_1,\boldsymbol{k}_3}\langle\boldsymbol{k}_1|p_\alpha|\boldsymbol{k}_1\rangle\langle\boldsymbol{k}_3|p_\beta|\boldsymbol{k}_3\rangle n_{\boldsymbol{k}_1}n_{\boldsymbol{k}_3}, \tag{2.14}$$

où $n_{\boldsymbol{k}_i}=\langle a^\dagger_{\boldsymbol{k}_i}a_{\boldsymbol{k}_i}\rangle$ est le nombre moyen d'électrons dans l'état $|\boldsymbol{k}_i\rangle$ à l'équilibre thermique. Or il n'y a pas de courant à l'équilibre thermique, donc

$$\sum_{\boldsymbol{k}}\langle\boldsymbol{k}|p|\boldsymbol{k}\rangle n_{\boldsymbol{k}}=0. \tag{2.15}$$

La contribution du terme $\boldsymbol{k}_1=\boldsymbol{k}_2, \boldsymbol{k}_3=\boldsymbol{k}_4$ est donc nulle.

On tient donc compte uniquement de la contribution du terme $\boldsymbol{k}_1=\boldsymbol{k}_4$, $\boldsymbol{k}_2=\boldsymbol{k}_3$. La composante $\sigma_{\alpha\beta}(\boldsymbol{q}=0,\omega)$ du tenseur de conductivité s'écrit :

$$\sigma_{\alpha\beta}(\boldsymbol{q}=0,\omega)=\frac{1}{V}\lim_{\epsilon\to 0^+}\int_0^\infty dt\, e^{(i\omega-\epsilon)t}\sum_{\boldsymbol{k}_1,\boldsymbol{k}_2}\frac{e^2}{m^2}\langle\boldsymbol{k}_1|p_\alpha|\boldsymbol{k}_2\rangle\langle\boldsymbol{k}_2|p_\beta|\boldsymbol{k}_1\rangle(1-n_{\boldsymbol{k}_1})n_{\boldsymbol{k}_2}$$
$$e^{-i(\epsilon_{k_2}-\epsilon_{k_1})t/\hbar}\int_0^\beta e^{(\epsilon_{k_2}-\epsilon_{k_1})\lambda}\,d\lambda. \tag{2.16}$$

L'intégration sur t donne :

$$\lim_{\epsilon\to 0^+}\int_0^\infty dt\, e^{(i\omega-\epsilon)t}e^{i(\epsilon_{k_1}-\epsilon_{k_2})t/\hbar}=\mathrm{vp}\frac{i}{\omega-(\epsilon_{\boldsymbol{k}_2}-\epsilon_{\boldsymbol{k}_1})/\hbar}+\pi\delta\big[\omega-(\epsilon_{\boldsymbol{k}_2}-\epsilon_{\boldsymbol{k}_1})/\hbar\big]. \tag{2.17}$$

Par ailleurs, on a

$$\int_0^\beta e^{(\epsilon_{k_2}-\epsilon_{k_1})\lambda}\,d\lambda=\frac{e^{-\beta(\epsilon_{k_1}-\epsilon_{k_2})}-1}{\epsilon_{\boldsymbol{k}_2}-\epsilon_{\boldsymbol{k}_1}}, \tag{2.18}$$

et on vérifie facilement que

$$(1 - n_{\boldsymbol{k}_1}) n_{\boldsymbol{k}_2} [e^{-\beta(\epsilon_{k_1} - \epsilon_{k_2})} - 1] = n_{\boldsymbol{k}_1} - n_{\boldsymbol{k}_2}. \tag{2.19}$$

Pour établir la formule de Kubo (1.24), nous avons pris, dans les formules générales, $\dot{A} \equiv J_\beta$ et $B \equiv J_\alpha$, opérateurs qui, à vecteur d'onde nul, sont hermitiques. Leurs signatures par renversement du temps sont respectivement $\epsilon_A = +1$ et $\epsilon_B = -1$. Cela implique[2], en désignant simplement par $\sigma_{\alpha\beta}(\omega)$ le tenseur de conductivité à vecteur d'onde nul,

$$\sigma_{\alpha\beta}(\omega) = -\sigma_{\beta\alpha}(\omega) \tag{2.20}$$

et, en ce qui concerne la densité spectrale correspondante (partie dissipative de la susceptibilité),

$$2i\xi_{\alpha\beta}(\omega) = \sigma_{\alpha\beta}(\omega) - \sigma^*_{\beta\alpha}(\omega) = \sigma_{\alpha\beta}(\omega) + \sigma^*_{\alpha\beta}(\omega) = 2\,\Re e\,\sigma_{\alpha\beta}(\omega). \tag{2.21}$$

Il vient ainsi finalement, pour la partie réelle du tenseur de conductivité à vecteur d'onde nul,

$$\boxed{\Re e\,\sigma_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{\pi e^2}{m^2 \omega V} \sum_{\boldsymbol{k}_1, \boldsymbol{k}_2} \langle \boldsymbol{k}_1 | p_\alpha | \boldsymbol{k}_2 \rangle \langle \boldsymbol{k}_2 | p_\beta | \boldsymbol{k}_1 \rangle (n_{\boldsymbol{k}_1} - n_{\boldsymbol{k}_2}) \delta[\hbar\omega - (\epsilon_{\boldsymbol{k}_2} - \epsilon_{\boldsymbol{k}_1})].} \tag{2.22}$$

C'est la *formule de Kubo-Greenwood*. Elle permet de relier la partie réelle de la conductivité à vecteur d'onde nul – et donc aussi l'absorption optique – à des transitions entre états stationnaires à une particule.

3. Conductivité d'un gaz d'électrons en présence d'impuretés

Revenons sur la conductivité d'un gaz d'électrons en présence d'impuretés, que nous avons déjà calculée[3] en utilisant l'équation de Boltzmann, écrite dans l'approximation du temps de relaxation, et linéarisée.

3.1. Temps de relaxation

Soit $V(\boldsymbol{r})$ le potentiel créé par les impuretés. Si ce potentiel reste suffisamment faible, on peut trouver les états électroniques en présence des impuretés à partir des états électroniques en l'absence de celles-ci au moyen d'un calcul de perturbations. L'équation aux valeurs propres s'écrit, en présence des impuretés,

$$(H_0 + V)|\phi_{\boldsymbol{k}_i}\rangle = E_{\boldsymbol{k}_i}|\phi_{\boldsymbol{k}_i}\rangle. \tag{3.1}$$

[2] Voir le chapitre 19.

[3] Voir le chapitre 14.

Rappelons qu'en l'absence des impuretés, l'équation correspondante s'écrit :

$$H_0|\boldsymbol{k}_i\rangle = \epsilon_{\boldsymbol{k}_i}|\boldsymbol{k}_i\rangle. \tag{3.2}$$

On a, au premier ordre en perturbations,

$$|\phi_{\boldsymbol{k}_i}\rangle = |\boldsymbol{k}_i\rangle + \sum_{\boldsymbol{k}_j\neq\boldsymbol{k}_i} \frac{\langle\boldsymbol{k}_j|V|\boldsymbol{k}_i\rangle}{\epsilon_{\boldsymbol{k}_i}-\epsilon_{\boldsymbol{k}_j}}\,|\boldsymbol{k}_j\rangle. \tag{3.3}$$

Par conséquent, pour $\boldsymbol{k}_1 \neq \boldsymbol{k}_2$, et au premier ordre en perturbations,

$$\langle\phi_{\boldsymbol{k}_1}|p_x|\phi_{\boldsymbol{k}_2}\rangle = \hbar k_{1x}\frac{V_{\boldsymbol{k}_1,\boldsymbol{k}_2}}{\epsilon_{\boldsymbol{k}_2}-\epsilon_{\boldsymbol{k}_1}} + \hbar k_{2x}\frac{V_{\boldsymbol{k}_1,\boldsymbol{k}_2}}{\epsilon_{\boldsymbol{k}_1}-\epsilon_{\boldsymbol{k}_2}} = \hbar(k_{1x}-k_{2x})\,\frac{V_{\boldsymbol{k}_1,\boldsymbol{k}_2}}{\epsilon_{\boldsymbol{k}_2}-\epsilon_{\boldsymbol{k}_1}}. \tag{3.4}$$

Puisque le hamiltonien électronique est maintenant perturbé par les impuretés, ce sont ces éléments de matrice entre états perturbés qui doivent être pris en compte dans la formule de Kubo-Greenwood.

En reportant cette expression dans la formule de Kubo-Greenwood (2.22) pour $\Re e\,\sigma_{xx}(\omega)$, on obtient :

$$\Re e\,\sigma_{xx}(\omega) = \frac{\pi e^2}{m^2\omega V}\sum_{\boldsymbol{k}_1,\boldsymbol{k}_2}\hbar^2(k_{1x}-k_{2x})^2\,\frac{|V_{\boldsymbol{k}_1,\boldsymbol{k}_2}|^2}{(\hbar\omega)^2}(n_{\boldsymbol{k}_1}-n_{\boldsymbol{k}_2})\delta[\hbar\omega-(\epsilon_{\boldsymbol{k}_2}-\epsilon_{\boldsymbol{k}_1})]. \tag{3.5}$$

Notons toutefois que ce calcul perturbatif n'est valable que tant que $\left|V/\hbar\omega\right| \ll 1$: il n'est donc pas valable à fréquence nulle.

Dans un métal, $|\boldsymbol{k}_1|$ et $|\boldsymbol{k}_2|$ sont tous deux proches de k_F, où k_F désigne le module du vecteur d'onde de Fermi. Supposons pour simplifier la surface de Fermi sphérique. On a alors, θ désignant l'angle entre les vecteurs $\boldsymbol{k}_1$ et $\boldsymbol{k}_2$,

$$|\boldsymbol{k}_{1x}-\boldsymbol{k}_{2x}|^2 = \frac{1}{3}|\boldsymbol{k}_1-\boldsymbol{k}_2|^2 \simeq \frac{2k_F^2}{3}\,(1-\cos\theta). \tag{3.6}$$

Par ailleurs, on a

$$n_{\boldsymbol{k}_1}-n_{\boldsymbol{k}_2} = f_0(\epsilon_{\boldsymbol{k}_1})-f_0(\epsilon_{\boldsymbol{k}_2}), \tag{3.7}$$

où f_0 désigne la fonction de Fermi-Dirac. Puisque, dans la formule de Kubo-Greenwood, $\epsilon_{\boldsymbol{k}_2}$ et $\epsilon_{\boldsymbol{k}_1}$ sont reliés par $\epsilon_{\boldsymbol{k}_2}-\epsilon_{\boldsymbol{k}_1} = \hbar\omega$, il vient, pour les valeurs de $\hbar\omega$ petites devant l'énergie de Fermi ϵ_F,

$$f_0(\epsilon_{\boldsymbol{k}_1})-f_0(\epsilon_{\boldsymbol{k}_2}) \simeq -\hbar\omega\frac{\partial f_0}{\partial\epsilon_{\boldsymbol{k}_1}}, \tag{3.8}$$

soit

$$f_0(\epsilon_{\boldsymbol{k}_1})-f_0(\epsilon_{\boldsymbol{k}_2}) \simeq \hbar\omega\,\delta(\epsilon_{\boldsymbol{k}_1}-\epsilon_F). \tag{3.9}$$

On obtient finalement

$$\Re e\,\sigma_{xx}(\omega) = \frac{e^2}{Vm^2\omega^2} \sum_{\boldsymbol{k}_1} \frac{\hbar^2 k_1^2}{3} \frac{1}{\tau(\boldsymbol{k}_1)}\, \delta(\epsilon_{\boldsymbol{k}_1} - \epsilon_F), \tag{3.10}$$

où l'on a défini le temps de relaxation $\tau(\boldsymbol{k}_1)$ par la relation

$$\frac{1}{\tau(\boldsymbol{k}_1)} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\boldsymbol{k}_2} |V_{\boldsymbol{k}_1,\boldsymbol{k}_2}|^2 (1-\cos\theta)\, \delta(\epsilon_{\boldsymbol{k}_2} - \epsilon_{\boldsymbol{k}_1}). \tag{3.11}$$

On retrouve ici l'expression du temps de relaxation pour la diffusion sur des impuretés déjà vue au chapitre 14.

3.2. Conductivité

La partie réelle de la conductivité se calcule facilement grâce à la présence de la fonction delta dans la sommation de la formule (3.5). Il vient :

$$\Re e\,\sigma_{xx}(\omega) = \frac{e^2}{Vm^2\omega^2} \frac{1}{\tau(\epsilon_F)} \sum_{\boldsymbol{k}_1} \frac{\hbar^2 \boldsymbol{k}_1^2}{3}\, \delta\Big[\frac{\hbar^2}{2m}(\boldsymbol{k}_1^2 - k_F^2)\Big]. \tag{3.12}$$

On vérifie facilement que

$$\frac{1}{V} \sum_{\boldsymbol{k}_1} \frac{\hbar^2 \boldsymbol{k}_1^2}{3}\, \delta\Big[\frac{\hbar^2}{2m}(\boldsymbol{k}_1^2 - k_F^2)\Big] = m\,\frac{k_F^3}{3\pi^2} = mn,$$

où n est la densité du gaz d'électrons. Il vient alors simplement

$$\boxed{\Re e\,\sigma_{xx}(\omega) = \frac{ne^2}{m\omega^2\tau(\epsilon_F)}.} \tag{3.13}$$

Notons que, si l'on réécrit la formule (3.13) sous la forme

$$\Re e\,\sigma_{xx}(\omega) = \frac{ne^2\tau(\epsilon_F)}{m\omega^2[\tau(\epsilon_F)]^2}, \tag{3.14}$$

elle apparaît comme la limite pour $\omega\tau \gg 1$ d'une formule de Drude généralisée,

$$\Re e\,\sigma_{xx}(\omega) = \frac{\Re e\,\sigma_{xx}(0)}{1+\omega^2\tau^2}, \tag{3.15}$$

dans laquelle $\tau \equiv \tau(\epsilon_F)$.

3.3. Au-delà de Drude : critère de Ioffe-Regel et transport quantique

Le calcul effectué – qui conduit à un résultat classique – n'est toutefois valable que dans un domaine intermédiaire de fréquences $1/\tau(\epsilon_F) \ll \omega \ll \epsilon_F/\hbar$. Lorsque la condition $\epsilon_F\tau(\epsilon_F) \gg \hbar$ n'est pas vérifiée, des effets proprement quantiques sont susceptibles d'apparaître.

Cette condition s'écrit aussi, plus simplement

$$k_F l \gg 1, \tag{3.16}$$

où $l \sim \hbar k_F \tau(\epsilon_F)/m$ est le *libre parcours moyen élastique*[4] des électrons. La condition (3.16) est appelée *critère de Ioffe-Regel*. Lorsque le désordre augmente et que ce critère n'est plus vérifié, des effets quantiques tels que la *localisation faible*, due à des effets d'interférence quantique, apparaissent et modifient profondément les propriétés de transport du métal. Ces effets sont mis en évidence sur des systèmes de taille intermédiaire, appelés *systèmes mésoscopiques*.

[4] Ce libre parcours moyen est relatif aux collisions des électrons avec les impuretés.

Bibliographie

D. Forster, *Hydrodynamic fluctuations, broken symmetries, and correlation functions*, Addison-Wesley, Reading, 1990.

D.A. Greenwood, *The Boltzmann equation in the theory of electrical conduction in metals*, Proc. Phys. Soc. London **71**, 585 (1958).

Y. Imry, *Introduction to mesoscopic physics*, Oxford University Press, Oxford, 1997.

W. Jones et N.H. March, *Theoretical solid-state physics : non-equilibrium and disorder*, Tome 2, Dover Publications, New York, 1973.

C. Kittel, *Théorie quantique du solide*, Dunod, Paris, 1967.

R. Kubo, *Statistical-mechanical theory of irreversible processes I. General theory and simple applications to magnetic and conduction problems*, J. Phys. Soc. Japan **12**, 570 (1957).

R. Kubo, M. Toda et N. Hashitsume, *Statistical physics II : nonequilibrium statistical mechanics*, Seconde édition, Springer-Verlag, Berlin, 1991.

H. Nakano, *A method of calculation of electrical conductivity*, Prog. Theor. Phys. **15**, 77 (1956) ; Prog. Theor. Phys. **17**, 145 (1957).

M. Plischke et B. Bergersen, *Equilibrium statistical physics*, Seconde édition, World Scientific, Singapour, 1994.

22. Perturbations non mécaniques

1. Introduction

Dans un fluide, les "forces thermiques" internes peuvent être produites, soit par un gradient de température, soit par un gradient de concentration, soit enfin par un gradient de vitesse moyenne. À la différence des paramètres caractérisant une perturbation mécanique, la température, la concentration ou la vitesse moyenne locales sont des quantités de nature statistique. Elles caractérisent des modifications de la fonction de distribution, ou de la matrice densité, ou des états des réservoirs en contact avec le système. C'est pourquoi il ne semble pas possible d'appliquer directement la théorie de la réponse linéaire – telle que nous l'avons développée jusqu'à présent – aux états hors d'équilibre produits par des forces thermiques et d'obtenir ainsi des formules explicites exprimant les réponses à ces forces. Il est cependant généralement admis que de telles expressions existent et sont de la même forme que celles décrivant les réponses aux perturbations mécaniques. Ainsi, pour un système à l'équilibre thermique, ces fonctions de réponse s'expriment à l'aide de fonctions de corrélation canoniques des quantités physiques pertinentes.

2. Production d'entropie à l'intérieur du fluide et hamiltonien de perturbation équivalent

Nous allons essayer de trouver un hamiltonien de perturbation dont l'application soit équivalente – en un sens à préciser – à l'existence au sein du fluide de gradients de température, de concentration ou de vitesse moyenne. Une telle approche peut, en quelque sorte, être qualifiée de mécanique. Ceci ne signifie pas toutefois que l'on connaît en détail les forces mécaniques régissant les processus considérés : par exemple, les forces mécaniques qui donnent lieu à la conduction de la chaleur dans un fluide sont tout à fait subtiles.

2.1. Production d'entropie

On considère un système hydrodynamique à l'équilibre dans lequel la température et le potentiel chimique sont fixés et valent respectivement T_0 et μ_0. S'il y a un écoulement, le système possède une vitesse moyenne d'ensemble $\boldsymbol{u}_0$. Nous supposons ici que ce n'est pas le cas : $\boldsymbol{u}_0 = 0$. Si le système est écarté de l'équilibre, mais reste toutefois en équilibre local, il s'y produit des variations locales de la température, du potentiel chimique et de la vitesse moyenne, ces grandeurs devenant respectivement

$$\begin{aligned} T(\boldsymbol{r},t) &= T_0 + \delta T(\boldsymbol{r},t), \\ \mu(\boldsymbol{r},t) &= \mu_0 + \delta\mu(\boldsymbol{r},t), \\ \boldsymbol{u}(\boldsymbol{r},t) &= \delta\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r},t). \end{aligned} \tag{2.1}$$

Les processus irréversibles correspondants donnent lieu à une production d'entropie au sein du fluide. La source d'entropie σ_S a la forme générale

$$\sigma_S = \sum_k \boldsymbol{\nabla} F_k.\boldsymbol{J}_k, \tag{2.2}$$

où $\boldsymbol{J}_k$ est la densité de courant de la quantité conservée X_k et $\boldsymbol{\nabla} F_k$ la force généralisée correspondante.

Pour simplifier, nous ne nous intéresserons pas dans ce chapitre aux effets dissipatifs liés à la viscosité. Nous allons donc établir la forme de la source d'entropie σ_S en l'absence de viscosité. On part de l'expression

$$\sigma_S = \boldsymbol{J}_E.\boldsymbol{\nabla}(\frac{1}{T}) - \boldsymbol{J}_N.\boldsymbol{\nabla}(\frac{\mu}{T}), \tag{2.3}$$

où $\boldsymbol{J}_N$ et $\boldsymbol{J}_E$ sont respectivement les densités de courant – ou flux – de particules et d'énergie.

Tout d'abord, introduisant le flux d'entropie $T\boldsymbol{J}_S = \boldsymbol{J}_E - \mu\boldsymbol{J}_N$ et le flux de chaleur $\boldsymbol{J}_Q^* = T\boldsymbol{J}_S$, on obtient

$$\sigma_S = \boldsymbol{J}_Q^*.\boldsymbol{\nabla}(\frac{1}{T}) - \boldsymbol{J}_N.\frac{1}{T}\boldsymbol{\nabla}\mu. \tag{2.4}$$

Comme nous l'avons vu au chapitre 5 lors de l'étude des effets thermoélectriques, le flux de chaleur $\boldsymbol{J}_Q^*$ ainsi défini contient, outre le terme de conduction de la chaleur, un terme correspondant au transport de la chaleur par convection. Dans la suite, au lieu de $\boldsymbol{J}_Q^*$, nous utiliserons le flux de chaleur $\boldsymbol{J}_Q = \boldsymbol{J}_Q^* - s_pT\boldsymbol{J}_N$, où s_p désigne l'entropie par particule. Le flux $\boldsymbol{J}_Q$ ne contient que le terme de conduction de la chaleur. On a

$$\boldsymbol{J}_E = \boldsymbol{J}_Q + (\mu + s_pT)\boldsymbol{J}_N, \tag{2.5}$$

soit encore

$$\boldsymbol{J}_E = \boldsymbol{J}_Q + h_p\boldsymbol{J}_N, \tag{2.6}$$

où $h_p = \mu + s_pT$ désigne l'enthalpie par particule. En fonction de $\boldsymbol{J}_Q$ et de $\boldsymbol{J}_N$, la source d'entropie σ_S s'écrit

$$\sigma_S = \boldsymbol{J}_Q.\boldsymbol{\nabla}(\frac{1}{T}) - \boldsymbol{J}_N.\frac{1}{T}\boldsymbol{\nabla}\mu + s_pT\boldsymbol{J}_N.\boldsymbol{\nabla}(\frac{1}{T}). \tag{2.7}$$

Le système est supposé en équilibre mécanique. Par suite le gradient de potentiel chimique $\boldsymbol{\nabla}\mu$ ne dépend que du gradient de température $\boldsymbol{\nabla}T$ et du gradient de concentration $\boldsymbol{\nabla}n$. En désignant par $\boldsymbol{\nabla}_n\mu$ la partie du gradient de potentiel chimique qui dépend de $\boldsymbol{\nabla}n$, on a donc

$$\boldsymbol{\nabla}\mu = -s_p\boldsymbol{\nabla}T + \boldsymbol{\nabla}_n\mu, \tag{2.8}$$

où, par définition,

$$\boldsymbol{\nabla}_n\mu = \frac{\partial\mu}{\partial n}\bigg|_T \boldsymbol{\nabla}n. \tag{2.9}$$

Il vient alors :

$$\boxed{\sigma_S = \boldsymbol{J}_Q.\boldsymbol{\nabla}(\frac{1}{T}) - \boldsymbol{J}_N.\frac{1}{T}\boldsymbol{\nabla}_n\mu.} \tag{2.10}$$

C'est l'expression de la source d'entropie que nous utiliserons dans la suite de ce chapitre.

On peut montrer que, lorsque l'on prend en compte les effets dissipatifs liés à la viscosité, l'expression complète de la source d'entropie dans le fluide est en fait

$$\sigma_S = \boldsymbol{J}_Q.\boldsymbol{\nabla}(\frac{1}{T}) - \boldsymbol{J}_N.\frac{1}{T}\boldsymbol{\nabla}_n\mu + \frac{\eta}{2T}\Big(\frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j}\Big)^2, \tag{2.11}$$

où η est le coefficient de viscosité.

2.2. Introduction d'un hamiltonien de perturbation équivalent

Il s'avère possible – formellement – de décrire un tel système de manière hamiltonienne, en considérant le fluide au sein duquel se produisent les processus irréversibles comme un système perturbé par un hamiltonien équivalent $H_1(t)$, qu'il s'agit de définir.

Pour cela, on peut procéder à l'aide d'une comparaison avec le cas d'un conducteur perturbé par un champ électrique (perturbation mécanique). Le hamiltonien de perturbation s'écrit dans ce cas

$$H_1(t) = \int \phi(\boldsymbol{r},t)\,\rho(\boldsymbol{r})\,d\boldsymbol{r}, \tag{2.12}$$

où $\rho(\boldsymbol{r})$ est la densité de charges au point $\boldsymbol{r}$ et $\phi(\boldsymbol{r},t)$ le potentiel électrostatique. Définissant, comme au chapitre 21,

$$\dot{H}_1 = \int \phi(\boldsymbol{r},t)\,\dot{\rho}(\boldsymbol{r})\,d\boldsymbol{r}, \tag{2.13}$$

on vérifie que

$$\dot{H}_1 = -\int \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t).\boldsymbol{J}(\boldsymbol{r})\,d\boldsymbol{r}, \tag{2.14}$$

où $\boldsymbol{J} = e\boldsymbol{J}_N$ est la densité de courant électrique.

Revenons à la source d'entropie correspondante σ_S. En présence d'un champ électrique, le potentiel électrochimique $\overline{\mu} = \mu + e\phi$ remplace le potentiel chimique μ dans l'expression générale (2.10) de la source d'entropie. S'il n'y a ni gradient de température, ni gradient de concentration, cette dernière se réduit à

$$\sigma_S = \frac{1}{T}\,\boldsymbol{E}.\boldsymbol{J}. \tag{2.15}$$

Dans ce cas, $\dot{H}_1/T$ est donc l'opposé de la production d'entropie au sein du système :

$$\boxed{\dot{H}_1 = -T\int \sigma_S\, d\boldsymbol{r}.} \tag{2.16}$$

C'est ce critère que nous proposons d'étendre dans la suite à d'autres cas, non hamiltoniens, tels que celui d'un fluide perturbé par un gradient de température, de concentration ou de vitesse moyenne, afin de pouvoir les décrire par un hamiltonien de perturbation équivalent $H_1(t)$.

2.3. Hamiltonien de perturbation équivalent dans un fluide

Pour décrire un système hydrodynamique au sein duquel se produisent des variations locales de la température, du potentiel chimique et de la vitesse moyenne, nous proposons de poser

$$H_1(t) = \int h_1(\boldsymbol{r},t)\, d\boldsymbol{r}, \tag{2.17}$$

avec

$$\boxed{h_1(\boldsymbol{r},t) = \frac{\delta T(\boldsymbol{r},t)}{T}[e(\boldsymbol{r},t) - \mu n(\boldsymbol{r},t)] + \delta\mu(\boldsymbol{r},t)n(\boldsymbol{r},t) + \delta\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r},t).\boldsymbol{g}(\boldsymbol{r},t),} \tag{2.18}$$

où $n(\boldsymbol{r},t)$, $e(\boldsymbol{r},t)$ et $\boldsymbol{g}(\boldsymbol{r},t)$ représentent respectivement les densités locales de particules, d'énergie et de quantité de mouvement.

Dans un système à un seul constituant, le potentiel chimique n'a pas de signification physique directe. Il est alors plus approprié d'éliminer le potentiel chimique local au profit de la pression locale en utilisant la relation thermodynamique

$$dP = n d\mu + (e + P - \mu n)\,\frac{dT}{T} \tag{2.19}$$

ou son équivalent local

$$\delta P(\boldsymbol{r},t) = n\delta\mu(\boldsymbol{r},t) + (e + P - \mu n)\,\frac{\delta T(\boldsymbol{r},t)}{T}. \tag{2.20}$$

Dans les équations (2.19) et (2.20), n, e et P désignent les valeurs d'équilibre thermodynamique global de la densité de particules, de la densité d'énergie et de la pression. Compte tenu de l'équation (2.20), on peut alors réécrire $h_1(\boldsymbol{r},t)$ sous la forme

$$h_1(\boldsymbol{r},t) = \frac{\delta T(\boldsymbol{r},t)}{T}\,[e(\boldsymbol{r},t) - \frac{e+P}{n}\,n(\boldsymbol{r},t)] + \frac{\delta P(\boldsymbol{r},t)}{n}\,n(\boldsymbol{r},t) + \delta\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r},t).\boldsymbol{g}(\boldsymbol{r},t). \tag{2.21}$$

Il convient maintenant d'examiner la pertinence de la proposition (2.17)–(2.18) pour $H_1(t)$ en montrant qu'elle vérifie effectivement le critère (2.16), autrement dit que $\dot{H}_1/T$ est l'opposé de la production d'entropie au sein du fluide.

La quantité $\dot{H}_1$ est de la forme générale

$$\dot{H}_1 = -\int a(\boldsymbol{r},t)\dot{A}(\boldsymbol{r})\,d\boldsymbol{r}. \tag{2.22}$$

Ls gradients de température, de potentiel chimique ou de vitesse moyenne locales sont imposés. Chacun de ces gradients est très directement lié à une force appliquée $a(\boldsymbol{r},t)$. Les quantités qui se couplent à ces forces et qui jouent le rôle de l'opérateur $A(\boldsymbol{r})$ dépendent de $e(\boldsymbol{r},t)-\mu n(\boldsymbol{r},t)$, $n(\boldsymbol{r},t)$ et $\boldsymbol{g}(\boldsymbol{r},t)$. Dans la théorie de la réponse linéaire pour des perturbations mécaniques, l'évolution de A à prendre en compte est l'évolution en représentation d'interaction, qui fait intervenir le hamiltonien non perturbé. Les quantités $e(\boldsymbol{r},t)-\mu n(\boldsymbol{r},t)$, $n(\boldsymbol{r},t)$ et $\boldsymbol{g}(\boldsymbol{r},t)$ évoluent selon les équations de l'hydrodynamique[1],

$$\begin{aligned}
\frac{\partial n(\boldsymbol{r},t)}{\partial t} + \frac{1}{m}\boldsymbol{\nabla}.\boldsymbol{g}(\boldsymbol{r},t) &= 0,\\
\frac{\partial g_i(\boldsymbol{r},t)}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla}_j P_{ij}(\boldsymbol{r},t) &= 0,\\
\frac{\partial e(\boldsymbol{r},t)}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla}.\boldsymbol{J}_E(\boldsymbol{r},t) &= 0,
\end{aligned} \tag{2.23}$$

où $P_{ij}(\boldsymbol{r},t)$ désigne le tenseur des pressions et $\boldsymbol{J}_E(\boldsymbol{r},t)$ le flux d'énergie. Sous leur forme linéarisée, valable pour des fluctuations de faible amplitude, la densité de quantité de mouvement et le tenseur des pressions s'écrivent respectivement

$$\boldsymbol{g}(\boldsymbol{r},t) = mn\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r},t), \tag{2.24}$$

$$P_{ij}(\boldsymbol{r},t) = P(\boldsymbol{r},t)\delta_{ij} - \eta[\frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{2}{3}\delta_{ij}\frac{\partial u_l}{\partial x_l}]. \tag{2.25}$$

Quant au flux d'énergie, il s'écrit

$$\boldsymbol{J}_E(\boldsymbol{r},t) = [(e+P)/mn)]\boldsymbol{g}(\boldsymbol{r},t) + \boldsymbol{J}_Q(\boldsymbol{r},t) = [(e+P)/mn)]\boldsymbol{g}(\boldsymbol{r},t) - \kappa\boldsymbol{\nabla}T(\boldsymbol{r},t), \tag{2.26}$$

[1] L'utilisation des équations de l'hydrodynamique suppose des variations lentes dans l'espace et dans le temps (limite hydrodynamique).

où κ désigne la conductivité thermique.

Pour simplifier, nous allons poursuivre l'étude en traitant séparément le cas d'un gradient de température et celui d'un gradient de concentration. Nous montrerons que la relation (2.16) entre $\dot{H}_1$ et la source d'entropie est effectivement vérifiée dans l'un comme dans l'autre de ces deux cas.

Ensuite, en partant de l'expression (2.17)–(2.18) de $H_1(t)$ adaptée, soit au cas d'un gradient de température, soit au cas d'un gradient de concentration, nous utiliserons la théorie générale de la réponse linéaire pour calculer les coefficients de transport correspondants, conductivité thermique ou coefficient de diffusion. On aboutit ainsi à des formules de Kubo permettant d'exprimer ces coefficients de transport à l'aide de fonctions de corrélation à l'équilibre appropriées.

3. Conductivité thermique

Supposons qu'un gradient de température soit appliqué au sein d'un fluide selon la direction β et cherchons la valeur moyenne de la composante $J_{Q\alpha}$ sur l'axe α du courant de chaleur. Le hamiltonien équivalent $H_1(t)$ s'écrit pour ce problème :

$$H_1(t) = \int \frac{\delta T(\boldsymbol{r},t)}{T}\,[e(\boldsymbol{r},t) - \frac{e+P}{n}\,n(\boldsymbol{r},t)]\,d\boldsymbol{r}. \tag{3.1}$$

3.1. Vérification de la pertinence du hamiltonien équivalent

Vérifions tout d'abord la relation (2.16) entre $\dot{H}_1$ et la source d'entropie. En revenant à la définition de $\dot{H}_1$ et en utilisant les équations de conservation (2.23), on obtient

$$\dot{H}_1 = -\int \frac{\delta T(\boldsymbol{r},t)}{T}\,\boldsymbol{\nabla}.\big[\boldsymbol{J}_E - \frac{e+P}{mn}\,\boldsymbol{g}\big]\,d\boldsymbol{r}, \tag{3.2}$$

c'est-à-dire

$$\dot{H}_1 = -\int \frac{\delta T(\boldsymbol{r},t)}{T}\,\boldsymbol{\nabla}.\boldsymbol{J}_Q\,d\boldsymbol{r}. \tag{3.3}$$

Dans l'équation ci-dessus, l'intégrale sur $\boldsymbol{r}$ se met sous la forme suivante :

$$\int \delta T(\boldsymbol{r},t)\,[\boldsymbol{\nabla}.\boldsymbol{J}_Q(\boldsymbol{r})]\,d\boldsymbol{r} = \int \boldsymbol{\nabla}.[\delta T(\boldsymbol{r},t)\,\boldsymbol{J}_Q(\boldsymbol{r})]\,d\boldsymbol{r} - \int \boldsymbol{J}_Q(\boldsymbol{r}).\boldsymbol{\nabla}\delta T(\boldsymbol{r},t)\,d\boldsymbol{r}. \tag{3.4}$$

Le premier terme de l'équation ci-dessus peut être transformé en intégrale de surface du flux $\delta T(\boldsymbol{r},t)\,\boldsymbol{J}_Q$. Si l'on considère que le gradient de température s'annule sur la surface, ce terme est nul. On obtient alors

$$\dot{H}_1 = -T\int \boldsymbol{J}_Q.\boldsymbol{\nabla}(\frac{1}{T})\,d\boldsymbol{r}, \tag{3.5}$$

ce qui vérifie l'équation (2.16) avec l'expression appropriée de la source d'entropie.

3.2. Formule de Kubo pour la conductivité thermique

Après avoir ainsi identifié le hamiltonien de perturbation équivalent $H_1(t)$ pour ce problème, on peut appliquer la théorie de la réponse linéaire avec $\dot{A} \equiv J_{Q\beta}(\boldsymbol{r})$ et $B \equiv J_{Q\alpha}$. La fonction scalaire $a(\boldsymbol{r},t)$ (force appliquée) est ici $a(\boldsymbol{r},t) \equiv -(1/T)\,\boldsymbol{\nabla}_\beta \delta T(\boldsymbol{r},t)$. Pour calculer la valeur moyenne du courant de chaleur $B \equiv J_{Q\alpha}$, on écrit :

$$\langle J_{Q\alpha}(\boldsymbol{r},t)\rangle = -\frac{1}{T}\int d\boldsymbol{r}' \int_{-\infty}^{t} \tilde{\chi}_{BA}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}',t-t')\,\boldsymbol{\nabla}_\beta \delta T(\boldsymbol{r}',t')\,dt'. \tag{3.6}$$

En exprimant la fonction de réponse $\tilde{\chi}_{BA}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}',t-t')$ à l'aide de la fonction de corrélation canonique de Kubo, il vient :

$$\langle J_{Q\alpha}(\boldsymbol{r},t)\rangle = -\frac{1}{T}\int d\boldsymbol{r}' \int_{-\infty}^{t} dt' \int_0^\beta \langle J_{Q\beta}(\boldsymbol{r}',-i\hbar\lambda)J_{Q\alpha}(\boldsymbol{r},t-t')\rangle\,\boldsymbol{\nabla}_\beta \delta T(\boldsymbol{r}',t')\,d\lambda. \tag{3.7}$$

Définissant la transformée de Fourier $\langle \boldsymbol{J}_Q(\boldsymbol{q},\omega)\rangle$ de $\langle \boldsymbol{J}_Q(\boldsymbol{r},t)\rangle$ par $\langle \boldsymbol{J}_Q(\boldsymbol{q},\omega)\rangle = \int d\boldsymbol{r} \int \langle \boldsymbol{J}_Q(\boldsymbol{r},t)\rangle\, e^{-i(\boldsymbol{q}.\boldsymbol{r}-\omega t)}\,dt$, on obtient, par transformation de Fourier de l'équation (3.7),

$$\langle J_{Q\alpha}(\boldsymbol{q},\omega)\rangle = -\kappa_{\alpha\beta}(\boldsymbol{q},\omega)\,\boldsymbol{\nabla}_\beta \delta T(\boldsymbol{q},\omega). \tag{3.8}$$

Dans l'équation (3.8), $\kappa_{\alpha\beta}(\boldsymbol{q},\omega)$ désigne le tenseur de susceptibilité généralisée associé à la fonction de réponse définie ci-dessus. C'est le tenseur de conductivité thermique. De manière analogue à ce qui a été fait pour la conductivité électrique au chapitre 21, on vérifie que

$$\boxed{\kappa_{\alpha\beta}(\boldsymbol{q},\omega) = \frac{1}{VT}\lim_{\epsilon\to 0^+}\int_0^\infty dt\, e^{(i\omega-\epsilon)t}\int_0^\beta \langle J_{Q\alpha}(\boldsymbol{q},0)J_{Q\beta}(-\boldsymbol{q},-t+i\hbar\lambda)\rangle\,d\lambda.} \tag{3.9}$$

La formule (3.9) pour la conductivité thermique, qui permet d'exprimer celle-ci à l'aide d'une fonction de corrélation à l'équilibre des transformées de Fourier de la densité de courant de chaleur, est du même type que la formule de Kubo pour la conductivité électrique (formule (1.24) du chapitre 21). Il faut cependant souligner que la formule (3.9) n'est démontrée que dans la limite hydrodynamique des petites fréquences et des petits vecteurs d'onde, $\omega \to 0, \boldsymbol{q} \to 0$.

4. Coefficient de diffusion

Supposons qu'un gradient de concentration soit appliqué au sein d'un fluide dans la direction β et cherchons la valeur moyenne de la composante $J_{N\alpha}$ sur l'axe α du courant de particules. À température donnée, le potentiel chimique est fixé par la densité de particules. Le gradient de concentration produit donc un gradient de potentiel chimique. On a :

$$\delta\mu(\boldsymbol{r},t) = \left.\frac{\partial\mu}{\partial n}\right|_T \delta n(\boldsymbol{r},t). \tag{4.1}$$

Le hamiltonien équivalent $H_1(t)$ s'écrit pour ce problème:

$$H_1(t) = \int \delta\mu(\boldsymbol{r},t) n(\boldsymbol{r},t)\, d\boldsymbol{r}. \tag{4.2}$$

4.1. Vérification de la pertinence du hamiltonien équivalent

Vérifions tout d'abord la propriété (2.16). En revenant à la définition de $\dot{H}_1$ et en utilisant les équations de conservation (2.23), on obtient

$$\dot{H}_1 = -\frac{1}{m}\left.\frac{\partial\mu}{\partial n}\right|_T \int \delta n(\boldsymbol{r},t) \boldsymbol{\nabla}.\boldsymbol{g}\, d\boldsymbol{r},$$

soit, à l'aide du courant de particules $\boldsymbol{J}_N = (1/m)\boldsymbol{g}$,

$$\dot{H}_1 = -\left.\frac{\partial\mu}{\partial n}\right|_T \int \delta n(\boldsymbol{r},t)\, \boldsymbol{\nabla}.\boldsymbol{J}_N\, d\boldsymbol{r}. \tag{4.3}$$

Dans l'équation ci-dessus, l'intégrale sur $\boldsymbol{r}$ se met sous la forme suivante :

$$\int \delta n(\boldsymbol{r},t)\, [\boldsymbol{\nabla}.\boldsymbol{J}_N]\, d\boldsymbol{r} = \int \boldsymbol{\nabla}.[\delta n(\boldsymbol{r},t)\, \boldsymbol{J}_N(\boldsymbol{r})]\, d\boldsymbol{r} - \int \boldsymbol{J}_N(\boldsymbol{r}).\boldsymbol{\nabla}\delta n(\boldsymbol{r},t)\, d\boldsymbol{r}. \tag{4.4}$$

Le premier terme de l'équation ci-dessus peut être transformé en intégrale de surface du flux $\delta n(\boldsymbol{r},t)\, \boldsymbol{J}_N$. Si l'on considère que le gradient de concentration s'annule sur la surface, ce terme est nul. On obtient alors

$$\dot{H}_1 = \left.\frac{\partial\mu}{\partial n}\right|_T \int \boldsymbol{J}_N.\boldsymbol{\nabla}\delta n(\boldsymbol{r},t)\, d\boldsymbol{r}, \tag{4.5}$$

soit encore

$$\dot{H}_1 = \int \boldsymbol{J}_N.\boldsymbol{\nabla}_n\delta\mu(\boldsymbol{r},t)\, d\boldsymbol{r}. \tag{4.6}$$

ce qui vérifie l'équation (2.16) avec l'expression appropriée de la source d'entropie.

4.2. Formule de Kubo pour le coefficient de diffusion

Après avoir ainsi identifié le hamiltonien de perturbation équivalent $H_1(t)$ pour ce problème, on peut appliquer la théorie de la réponse linéaire avec $A \equiv J_{N\beta}(\boldsymbol{r})$ et $\dot{B} \equiv J_{N\alpha}$. La fonction scalaire $a(\boldsymbol{r},t)$ (force appliquée) est ici

$a(\boldsymbol{r},t) \equiv -\partial\mu/\partial n\big|_T \boldsymbol{\nabla}_\beta \delta n(\boldsymbol{r},t)$. Pour calculer la valeur moyenne du courant de diffusion $B \equiv J_{N\alpha}$, on écrit :

$$\langle J_{N\alpha}(\boldsymbol{r},t)\rangle = -\frac{\partial\mu}{\partial n}\bigg|_T \int d\boldsymbol{r}' \int_{-\infty}^{t} \tilde{\chi}_{BA}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}', t-t')\, \boldsymbol{\nabla}_\beta \delta n(\boldsymbol{r}',t'). \tag{4.7}$$

En écrivant la fonction de réponse $\tilde{\chi}_{BA}$ à l'aide de la fonction de corrélation canonique de Kubo, il vient :

$$\langle J_{N\alpha}(\boldsymbol{r},t)\rangle = -\frac{\partial\mu}{\partial n}\bigg|_T \int d\boldsymbol{r}' \int_{-\infty}^{t} dt' \int_0^\beta \langle J_{N\beta}(\boldsymbol{r}', -i\hbar\lambda) J_{N\alpha}(\boldsymbol{r}, t-t')\rangle \boldsymbol{\nabla}_\beta \delta n(\boldsymbol{r}',t') d\lambda. \tag{4.8}$$

Définissant la transformée de Fourier $\langle \boldsymbol{J}_N(\boldsymbol{q},\omega)\rangle$ de $\langle \boldsymbol{J}_N(\boldsymbol{r},t)\rangle$ par $\langle \boldsymbol{J}_N(\boldsymbol{q},\omega)\rangle = \int d\boldsymbol{r} \int \langle \boldsymbol{J}_N(\boldsymbol{r},t)\rangle\, e^{-i(\boldsymbol{q}.\boldsymbol{r}-\omega t)}\, dt$, on obtient, par transformation de Fourier de l'équation (4.8),

$$\langle \boldsymbol{J}_{N\alpha}(\boldsymbol{q},\omega)\rangle = -D_{\alpha\beta}(\boldsymbol{q},\omega)\, \boldsymbol{\nabla}_\beta \delta n(\boldsymbol{q},\omega). \tag{4.9}$$

Dans l'équation (4.9), $D_{\alpha\beta}(\boldsymbol{q},\omega)$ désigne le tenseur de susceptibilité généralisée associé à la fonction de réponse définie ci-dessus. C'est le tenseur de diffusion. On vérifie que

$$\boxed{D_{\alpha\beta}(\boldsymbol{q},\omega) = \frac{1}{V}\frac{\partial\mu}{\partial n}\bigg|_T \lim_{\epsilon\to 0^+} \int_0^\infty dt\, e^{(i\omega-\epsilon)t} \int_0^\beta \langle J_{N\alpha}(\boldsymbol{q},0) J_{N\beta}(-\boldsymbol{q}, -t+i\hbar\lambda)\rangle\, d\lambda.} \tag{4.10}$$

La formule (4.10) est la formule de Kubo pour la diffusion : elle permet de calculer le tenseur de diffusion à partir de la fonction de corrélation à l'équilibre des transformées de Fourier des densités de courant. Elle n'est démontrée ici que dans la limite hydrodynamique des petites fréquences et des petits vecteurs d'onde, $\omega \to 0, \boldsymbol{q} \to 0$.

4.3. Relation d'Einstein

Le calcul ci-dessus permet par exemple d'obtenir le tenseur de diffusion des électrons dans un semiconducteur ou dans un métal. En géométrie unidimensionnelle, ce tenseur se réduit à un seul élément, le coefficient de diffusion.

Dans la limite $\{\boldsymbol{q} = 0, \omega = 0\}$, on peut comparer le coefficient de diffusion et la conductivité correspondante. En posant $\sigma = \lim_{\omega\to 0} \lim_{\boldsymbol{q}\to 0} \sigma(\boldsymbol{q},\omega)$ et $D = \lim_{\omega\to 0} \lim_{\boldsymbol{q}\to 0} D(\boldsymbol{q},\omega)$, on vérifie facilement, à partir des formules de Kubo correspondantes (formule (1.24) du chapitre 21 pour $\sigma(\boldsymbol{q},\omega)$ et formule (4.10) ci-dessus pour $D(\boldsymbol{q},\omega)$), la relation déjà obtenue au chapitre 4 dans le cadre de la thermodynamique des processus irréversibles :

$$\frac{D}{\sigma} = \frac{1}{e^2}\frac{\partial\mu}{\partial n}\bigg|_T. \tag{4.11}$$

On introduit ici habituellement la mobilité de dérive μ_D des électrons, telle que $\sigma = ne\mu_D$. La relation (4.11) prend alors la forme

$$\boxed{\frac{D}{\mu_D} = \frac{n}{e}\left.\frac{\partial\mu}{\partial n}\right|_T .} \tag{4.12}$$

Pour un gaz de porteurs de charges non dégénéré, la relation (4.12) s'écrit :

$$\boxed{\frac{D}{\mu_D} = \frac{kT}{e},} \tag{4.13}$$

où k désigne la constante de Boltzmann. C'est la relation d'Einstein, que nous retrouverons encore une fois lors de l'étude du mouvement brownien.

Bibliographie

J.P. Hansen et I.R. McDonald, *Theory of simple liquids*, Seconde édition, Academic Press, Londres, 1986.

L.P. Kadanoff et P.C. Martin, *Hydrodynamic equations and correlation functions*, Ann. Phys. **24**, 419 (1963).

R. Kubo, *Statistical-mechanical theory of irreversible processes II. Response to thermal disturbance*, J. Phys. Soc. Japan **12**, 1203 (1957).

R. Kubo, M. Toda et N. Hashitsume, *Statistical physics II : nonequilibrium statistical mechanics*, Seconde édition, Springer-Verlag, Berlin, 1991.

J.M. Luttinger, *Theory of thermal transport coefficients*, Phys. Rev. **135**, A1505 (1964).

23. Diffusion des neutrons

1. Introduction

La théorie de la réponse linéaire fait apparaître le rôle central joué par les fonctions de corrélation dans le calcul des coefficients de transport. Nous allons, dans ce chapitre et dans le suivant, indiquer comment on peut accéder expérimentalement à certaines de ces fonctions de corrélation. Nous nous intéressons tout d'abord à la mesure par diffusion des neutrons de la fonction d'autocorrélation de la densité des particules dans un solide ou dans un liquide.

Les neutrons constituent une sonde très fine d'étude de la matière condensée, solide ou liquide. Dans l'interprétation théorique des expériences de diffusion des neutrons, ce sont les propriétés physiques et chimiques de la cible qui interviennent, sans distorsion de celles-ci par les neutrons.

2. Calcul de la section efficace de diffusion des neutrons

L'énergie $\hbar\omega$ et la quantité de mouvement $\hbar\boldsymbol{q}$ des neutrons sont reliées par

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2 q^2}{2m}, \tag{2.1}$$

où m est la masse des neutrons. À température ambiante, lorsque $\hbar\omega$ est comparable à l'énergie thermique kT, la longueur d'onde λ associée aux neutrons est approximativement égale à 2Å: elle est donc de l'ordre de la distance entre atomes proches voisins.

Dans un événement typique de diffusion, un neutron de quantité de mouvement $\hbar\boldsymbol{q}_1$ et d'énergie $\hbar\omega_1$ est diffusé dans un angle solide $d\Omega$. Si la quantité de mouvement et l'énergie du neutron après l'événement sont $\hbar\boldsymbol{q}_2$ et $\hbar\omega_2$, les lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement s'écrivent

$$\begin{aligned} \hbar\omega &= E_2 - E_1 \equiv \hbar(\omega_1 - \omega_2) = \hbar\omega_{12}, \\ \hbar\boldsymbol{q} &= \hbar\boldsymbol{q}_1 - \hbar\boldsymbol{q}_2, \end{aligned} \tag{2.2}$$

où E_1 et E_2 sont les énergies initiale et finale de la cible. La probabilité par unité de temps de la transition $|1, \boldsymbol{q}_1\rangle \to |2, \boldsymbol{q}_2\rangle$, où $|1\rangle$ et $|2\rangle$ sont les états initial et final de l'échantillon, est donnée par la règle d'or de Fermi. On a :

$$W_{12} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle 2, \boldsymbol{q}_2 | V_i | 1, \boldsymbol{q}_1 \rangle|^2 \, \delta(\hbar\omega - \hbar\omega_{12}). \tag{2.3}$$

Dans l'équation (2.3), V_i représente la perturbation, c'est-à-dire l'interaction entre le neutron et l'échantillon. La section efficace différentielle partielle, pour la diffusion dans l'angle solide $d\Omega$ et dans un domaine d'énergie défini par $\hbar d\omega$, est calculée en moyennant sur tous les états initiaux $|1\rangle$ avec leurs poids statistiques $p_1 \sim \exp(-\beta E_1)$, en sommant sur tous les états finals $|2\rangle$ compatibles avec la conservation de l'énergie, en multipliant par la densité d'états finals du neutron, c'est-à-dire par

$$\frac{d\boldsymbol{q}_2}{(2\pi)^3} = \frac{q_2^2 dq_2 d\Omega}{(2\pi)^3} = \frac{m}{\hbar^2} \hbar q_2 d\omega \frac{d\Omega}{(2\pi)^3}, \tag{2.4}$$

et en divisant par le flux $\hbar q_1/m$ de neutrons incidents. On obtient ainsi

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{q_2}{q_1} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \sum_{\{|1\}\rangle} \sum_{\{|2\}\rangle} p_1 |\langle 2, \boldsymbol{q}_2 | V_i | 1, \boldsymbol{q}_1 \rangle|^2 \, \delta(\omega - \omega_{12}). \tag{2.5}$$

La section efficace différentielle est obtenue en intégrant sur $d\omega$:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \int \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \, d\omega. \tag{2.6}$$

La structure et la dynamique de l'échantillon interviennent dans le calcul de la section efficace *via* le couplage entre le neutron et les noyaux atomiques. Nous ne considérons ici que le couplage dû aux forces nucléaires[1]. Les forces nucléaires étant à très courte portée, le potentiel d'interaction correspondant peut être écrit de manière approchée comme une somme de potentiels en fonction delta :

$$V_i(\boldsymbol{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \sum_{l=1}^{N} b_l \, \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_l). \tag{2.7}$$

Dans l'équation (2.7), N désigne le nombre total de noyaux et la quantité b_l est la *longueur de diffusion*[2] du noyau l. Le neutron incident est représenté par une onde plane de vecteur d'onde $\boldsymbol{q}_1$; dans l'approximation de Born, le neutron diffusé

[1] Nous ne traitons pas ici de l'interaction *magnétique* entre les neutrons et des atomes magnétiques.

[2] Pour la plupart des noyaux, b_l est positif. Ce paramètre peut cependant parfois être négatif. Il dépend de la variété isotopique et de l'état de spin du noyau.

est représenté par une onde plane de vecteur d'onde $\boldsymbol{q}_2$. L'élément de matrice intervenant dans la probabilité de transition (2.3) est

$$\langle 2, \boldsymbol{q}_2 | V_i | 1, \boldsymbol{q}_1 \rangle = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \langle 2 | \sum_{l=1}^{N} b_l \exp(i\boldsymbol{q}.\boldsymbol{r}_l) | 1 \rangle, \tag{2.8}$$

où $\hbar\boldsymbol{q}$ est le transfert de quantité de mouvement défini dans l'équation (2.2).

2.1. Cas où tous les noyaux ont la même longueur de diffusion

C'est le cas le plus simple à traiter. Il se produit lorsque les noyaux appartiennent à la même variété isotopique et sont dans le même état de spin. La densité des noyaux au point $\boldsymbol{r}$ à l'instant t est

$$n(\boldsymbol{r}, t) = \sum_{l=1}^{N} \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_l(t)), \tag{2.9}$$

et sa transformée de Fourier est

$$n(\boldsymbol{q}, t) = \int e^{-i\boldsymbol{q}.\boldsymbol{r}}\, n(\boldsymbol{r}, t)\, d\boldsymbol{r} = \sum_{l=1}^{N} \exp(-i\boldsymbol{q}.\boldsymbol{r}_l(t)). \tag{2.10}$$

L'expression (2.5) de $d^2\sigma/d\Omega d\omega$ s'écrit, en appelant b la valeur commune de la longueur de diffusion des noyaux,

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = b^2 \frac{q_2}{q_1} \sum_{\{|1\}\rangle} \sum_{\{|2\}} p_1 |\langle 2 | n(-\boldsymbol{q}, 0) | 1 \rangle|^2\, \delta(\omega - \omega_{12}). \tag{2.11}$$

En utilisant la représentation intégrale de la fonction delta, $\delta(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t}\, dt$, il vient :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{b^2}{2\pi} \frac{q_2}{q_1} \sum_{\{|1\}\rangle} \sum_{\{|2\}} p_1 \int_{-\infty}^{\infty} |\langle 2 | n(-\boldsymbol{q}, 0) | 1 \rangle|^2\, e^{i\omega t}\, e^{-i\omega_{12} t}\, dt. \tag{2.12}$$

On vérifie facilement que

$$e^{-i\omega_{12} t} |\langle 2 | n(-\boldsymbol{q}, 0) | 1 \rangle|^2 = \langle 1 | n(\boldsymbol{q}, t) | 2 \rangle \langle 2 | n(-\boldsymbol{q}, 0) | 1 \rangle. \tag{2.13}$$

En effectuant la sommation sur les états initiaux et sur les états finals de la cible, il vient :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = b^2 \frac{q_2}{q_1} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle n(\boldsymbol{q}, t)\, n(-\boldsymbol{q}, 0) \rangle\, e^{i\omega t}\, dt. \tag{2.14}$$

On écrit

$$\boxed{\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = b^2 \, \frac{q_2}{q_1} \, N \, S(\boldsymbol{q},\omega),} \tag{2.15}$$

où $S(\boldsymbol{q},\omega)$ est le *facteur de structure dynamique*, défini par[3]

$$S(\boldsymbol{q},\omega) = \frac{1}{2\pi N} \int_{-\infty}^{\infty} \langle n(\boldsymbol{q},t)\, n(-\boldsymbol{q},0)\rangle \, e^{i\omega t}\, dt. \tag{2.16}$$

On a

$$S(\boldsymbol{q},\omega) = \frac{1}{2\pi} \int d\boldsymbol{r}\, e^{-i\boldsymbol{q}.\boldsymbol{r}} \int dt\, e^{i\omega t}\, G(\boldsymbol{r},t), \tag{2.17}$$

où $G(\boldsymbol{r},t)$ est la *fonction de distribution de van Hove*, définie par

$$G(\boldsymbol{r},t) = \frac{1}{N} \int \langle n(\boldsymbol{r}' + \boldsymbol{r}, t) n(\boldsymbol{r}',0)\rangle \, d\boldsymbol{r}', \tag{2.18}$$

soit

$$G(\boldsymbol{r},t) = \frac{1}{N} \langle \sum_{l=1}^{N} \sum_{l'=1}^{N} \int \delta[\boldsymbol{r}' + \boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_l(t)] \delta[\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r}_{l'}(0)] d\boldsymbol{r}' \rangle. \tag{2.19}$$

2.2. Cas où les longueurs de diffusion ne sont pas toutes identiques

Si les longueurs de diffusion b_l ne sont pas toutes identiques, on doit en tenir compte en calculant la quantité

$$e^{-i\omega_{12}t} |\langle 2| \sum_{l=1}^{N} b_l e^{i\boldsymbol{q}.\boldsymbol{r}_l} |1\rangle|^2 = \langle 1| \sum_{l=1}^{N} b_l e^{-i\boldsymbol{q}.\boldsymbol{r}_l(t)} |2\rangle \langle 2| \sum_{l'=1}^{N} b_{l'} e^{i\boldsymbol{q}.\boldsymbol{r}_{l'}} |1\rangle, \tag{2.20}$$

qui intervient dans l'expression de la section efficace différentielle partielle $d^2\sigma/d\Omega d\omega$. Il est utile ici d'effectuer une moyenne statistique des longueurs de diffusion sur les variétés isotopiques présentes dans l'échantillon ainsi que sur les états de spin des noyaux. Nous représenterons cette moyenne statistique par la notation $\overline{\ldots}$. On a

$$\overline{b_l^2} = \overline{b^2}, \qquad \overline{b_l b_{l'}} = \overline{b_l}\;\overline{b_{l'}} = \overline{b}^2, \tag{2.21}$$

où $\overline{b}$ et $\overline{b^2}$ représentent donc respectivement les moyennes de la longueur de diffusion et de son carré. Après moyenne statistique sur les b_l, la quantité (2.20) peut être mise sous la forme de la somme

$$\overline{b}^2 \, \langle 1| \sum_{l=1}^{N} e^{-i\boldsymbol{q}.\boldsymbol{r}_l(t)} |2\rangle \langle 2| \sum_{l'=1}^{N} e^{i\boldsymbol{q}.\boldsymbol{r}_{l'}} |1\rangle + (\overline{b^2} - \overline{b}^2) \, \langle 1| \sum_{l=1}^{N} e^{-i\boldsymbol{q}.\boldsymbol{r}_l(t)} |2\rangle \langle 2| e^{i\boldsymbol{q}.\boldsymbol{r}_l} |1\rangle. \tag{2.22}$$

[3] Noter que cette définition diffère par un facteur $1/(2\pi N)$ de celle donnée au chapitre 16.

La section efficace différentielle partielle apparaît ainsi comme la somme de deux contributions, dites, l'une, *cohérente*, et l'autre, *incohérente*,

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \Big(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}\Big)_{\text{coh.}} + \Big(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}\Big)_{\text{inc.}}, \tag{2.23}$$

avec

$$\begin{aligned} \Big(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}\Big)_{\text{coh.}} &= \overline{b}^2\, \frac{q_2}{q_1}\, NS(\boldsymbol{q},\omega), \\ \Big(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}\Big)_{\text{inc.}} &= (\overline{b^2} - \overline{b}^2)\, \frac{q_2}{q_1}\, NS_s(\boldsymbol{q},\omega). \end{aligned} \tag{2.24}$$

Dans les équations (2.25), $S(\boldsymbol{q},\omega)$ est le facteur de structure dynamique défini ci-dessus (formule (2.16)) et $S_s(\boldsymbol{q},\omega)$ est le *facteur de structure dynamique incohérent*. Cette quantité est de la forme

$$S_s(\boldsymbol{q},\omega) = \frac{1}{2\pi} \int d\boldsymbol{r}\, e^{-i\boldsymbol{q}.\boldsymbol{r}} \int dt\, e^{i\omega t}\, G_s(\boldsymbol{r},t), \tag{2.25}$$

où $G_s(\boldsymbol{r},t)$ est la fonction de distribution définie par

$$G_s(\boldsymbol{r},t) = \frac{1}{N}\, \langle \int \delta[\boldsymbol{r}' + \boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_l(t)]\delta[\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r}_l(0)]\, d\boldsymbol{r}' \rangle. \tag{2.26}$$

Tandis que dans le facteur de structure dynamique $S(\boldsymbol{q},\omega)$ – et dans la fonction de distribution de van Hove $G(\boldsymbol{r},t)$, toutes les paires sont concernées, dans le facteur de structure dynamique incohérent $S_s(\boldsymbol{q},\omega)$ – et dans la fonction de distribution $G_s(\boldsymbol{r},t)$, on ne prend en compte que les corrélations relatives à une particule unique, dont on suit l'évolution au cours du temps[4].

3. Facteur de structure statique et facteur de structure dynamique : discussion

La section efficace différentielle partielle pour la diffusion des neutrons est proportionnelle au facteur de structure dynamique $S(\boldsymbol{q},\omega)$, lui-même relié à la fonction de distribution de van Hove $G(\boldsymbol{r},t)$ par l'équation (2.17). Cette dernière quantité est définie par la formule (2.19), dans laquelle l'intégration sur $\boldsymbol{r}'$ ne s'effectue trivialement que si les opérateurs position $\boldsymbol{r}_l(t)$ et $\boldsymbol{r}_{l'}(0)$ commutent.

3.1. Facteur de structure statique et fonction de distribution radiale

En mécanique quantique, à un instant t quelconque, les opérateurs $\boldsymbol{r}_l(t)$ et $\boldsymbol{r}_l(0)$ ne commutent pas. En revanche, à l'instant $t = 0$, les opérateurs $\boldsymbol{r}_l$ et $\boldsymbol{r}_{l'}$

[4] C'est la raison pour laquelle la fonction de distribution correspondante est notée $G_s(\boldsymbol{r},t)$: cette désignation vient de l'anglais où $G_s(\boldsymbol{r},t)$ est dite *fonction de distribution "self"*.

commutent pour tout l et tout l'. Ceci permet d'effectuer l'intégration sur $\boldsymbol{r}'$ dans la formule (2.19). En séparant la contribution des termes pour lesquels $l = l'$ de celle pour lesquels $l \neq l'$, on obtient pour la fonction de distribution de van Hove à l'instant $t = 0$ l'expression

$$G(\boldsymbol{r}, 0) = \delta(\boldsymbol{r}) + \frac{1}{N}\langle \sum_{l=1}^{N} \sum_{\substack{l'=1 \\ l' \neq l}}^{N} \delta[\boldsymbol{r} + \boldsymbol{r}_{l'}(0) - \boldsymbol{r}_l(0)] \rangle, \tag{3.1}$$

que l'on écrit

$$G(\boldsymbol{r}, 0) = \delta(\boldsymbol{r}) + n\, g(\boldsymbol{r}), \tag{3.2}$$

où $n = \langle n(\boldsymbol{r}, t) \rangle$ est la moyenne de la densité.

Dans l'équation (3.2), la quantité $g(\boldsymbol{r})$ est la fonction de distribution à deux particules, qui mesure les propriétés statiques du système. Si celui-ci est homogène et isotrope, $g(\boldsymbol{r})$ est appelée *fonction de distribution radiale* et notée simplement $g(r)$. La quantité $4\pi r^2 n g(r)\, dr$ représente la probabilité de trouver une particule à une distance comprise entre r et $r + dr$ d'une particule située à l'origine des coordonnées. Dans le cas où les atomes n'interagissent que par des potentiels de paire, les propriétés thermodynamiques du système peuvent se déduire de la fonction de distribution radiale, qui joue pour cette raison un rôle central en physique des fluides monoatomiques. La courbe donnant ses variations en fonction de r présente une succession de pics et de creux. Dans un liquide monoatomique, elle présente typiquement l'allure ci-dessous (Fig. 1). Dans un solide cristallin, $g(r)$ est constituée par une succession de pics fins, caractérisant les diverses couches de voisins d'un atome donné.

Pour les processus élastiques, dans lesquels l'échange d'énergie avec la cible est négligeable, le module du vecteur d'onde ne change pas au cours du processsus de diffusion, et on a $q_2 = q_1$. La formule (2.15) donnant la section efficace différentielle partielle s'écrit alors simplement

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = b^2 N S(\boldsymbol{q}, \omega). \tag{3.3}$$

Par intégration sur $d\omega$, on obtient alors la section efficace différentielle :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = b^2 N \int S(\boldsymbol{q}, \omega)\, d\omega \equiv b^2 N S(\boldsymbol{q}). \tag{3.4}$$

La quantité $S(\boldsymbol{q})$, définie ci-dessus, est le *facteur de structure statique*. Dans le cas d'un système homogène, $S(\boldsymbol{q})$ est relié directement à la transformée de Fourier de $g(\boldsymbol{r})$. On a en effet,

$$S(\boldsymbol{q}) = \frac{1}{N}\langle n(\boldsymbol{q})\, n(-\boldsymbol{q}) \rangle, \tag{3.5}$$

Fig. 1. Fonction de distribution radiale de l'argon liquide près du point triple

soit

$$S(\boldsymbol{q}) = \frac{1}{N} \langle \sum_{l=1}^{N} \sum_{l'=1}^{N} e^{-i\boldsymbol{q}.\boldsymbol{r}_l} e^{i\boldsymbol{q}.\boldsymbol{r}_{l'}} \rangle = 1 + \frac{1}{N} \langle \sum_{l=1}^{N} \sum_{\substack{l'=1 \\ l' \neq l}}^{N} e^{-i\boldsymbol{q}.(\boldsymbol{r}_l - \boldsymbol{r}_{l'})} \rangle. \tag{3.6}$$

On a donc

$$S(\boldsymbol{q}) = 1 + n \int e^{-i\boldsymbol{q}.\boldsymbol{r}} \, g(\boldsymbol{r}) \, d\boldsymbol{r}, \tag{3.7}$$

et, inversement,

$$n g(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{i\boldsymbol{q}.\boldsymbol{r}} \, [S(\boldsymbol{q}) - 1] \, d\boldsymbol{q}. \tag{3.8}$$

3.2. Facteur de structure dynamique et fonction de distribution de van Hove

Nous nous plaçons ici dans le cas classique. L'intégration sur $\boldsymbol{r}'$ dans la formule (2.19) donnant la fonction de distribution de van Hove peut être effectuée à tout instant t. Il vient ainsi

$$G(\boldsymbol{r}, t) = \frac{\langle n(\boldsymbol{r}, t) n(\boldsymbol{0}, 0) \rangle}{n} = \frac{1}{N} \langle \sum_{l=1}^{N} \sum_{l'=1}^{N} \delta[\boldsymbol{r} + \boldsymbol{r}_{l'}(0) - \boldsymbol{r}_l(t)] \rangle, \tag{3.9}$$

où $n = \langle n(\boldsymbol{r},t)\rangle$. La fonction $G(\boldsymbol{r},t)$ se sépare de nouveau naturellement en deux termes, désignés par[5] $G_s(\boldsymbol{r},t)$ et $G_d(\boldsymbol{r},t)$,

$$G(\boldsymbol{r},t) = G_s(\boldsymbol{r},t) + G_d(\boldsymbol{r},t), \tag{3.10}$$

avec

$$\begin{aligned} G_s(\boldsymbol{r},t) &= \frac{1}{N}\,\langle\sum_{l=1}^{N}\delta[\boldsymbol{r}+\boldsymbol{r}_l(0)-\boldsymbol{r}_l(t)]\rangle, \\ G_d(\boldsymbol{r},t) &= \frac{1}{N}\,\langle\sum_{l=1}^{N}\sum_{\substack{l'=1\\ l'\neq l}}^{N}\delta[\boldsymbol{r}+\boldsymbol{r}_{l'}(0)-\boldsymbol{r}_l(t)]\rangle. \end{aligned} \tag{3.11}$$

L'interprétation physique de la fonction de van Hove est la suivante : la quantité $G(\boldsymbol{r},t)d\boldsymbol{r}$ est proportionnelle à la probabilité de trouver une particule l dans une région $d\boldsymbol{r}$ autour du point $\boldsymbol{r}$ à l'instant t, étant donné qu'il y avait une particule l' à l'origine à l'instant $t=0$. La distinction entre parties “self” et “distincte” de la fonction de distribution correspond aux cas $l=l'$ et $l\neq l'$. Pour des systèmes homogènes et isotropes, $G_s(\boldsymbol{r},t)$ et $G_d(\boldsymbol{r},t)$ sont toutes les deux fonctions de r.

La normalisation de $G_s(\boldsymbol{r},t)$ et de $G_d(\boldsymbol{r},t)$ s'écrit de la façon suivante :

$$\begin{aligned} &\int G_s(\boldsymbol{r},t)\,d\boldsymbol{r} = 1, \\ &\int G_d(\boldsymbol{r},t)\,d\boldsymbol{r} = N-1. \end{aligned} \tag{3.12}$$

Ces résultats sont valables à tout instant t et représentent la conservation du nombre total de particules. En faisant varier la composition isotopique de l'échantillon, il est possible de mesurer séparément les sections efficaces cohérente et incohérente, et donc de séparer $G_s(\boldsymbol{r},t)$ et $G_d(\boldsymbol{r},t)$. Si la longueur de diffusion b est la même pour tous les noyaux, la diffusion est purement cohérente. Certains éléments, par exemple le rubidium, sont principalement des diffuseurs cohérents, tandis que la diffusion par les protons est essentiellement incohérente.

Le facteur de structure dynamique $S(\boldsymbol{q},\omega)$ donne accès au spectre des phonons de l'échantillon.

[5] Ces indices viennent de l'anglais : comme indiqué ci-dessus, $G_s(\boldsymbol{r},t)$ est la fonction “self”, tandis que $G_d(\boldsymbol{r},t)$ est la fonction “distincte”.

Bibliographie

P.M. Chaikin et T.C. Lubensky, *Principles of condensed matter physics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.

J.P. Hansen et I.R. McDonald, *Theory of simple liquids*, Seconde édition, Academic Press, Londres, 1986.

S.W. Lovesey, *Condensed matter physics : dynamic correlations*, Seconde édition, The Benjamin/Cummings Publishing Company, Reading, 1986.

S.W. Lovesey, *Theory of neutron scattering from condensed matter*, Clarendon Press, Oxford, 1984.

24. Diffusion de la lumière par un fluide normal

1. Introduction

Quand un rayon de lumière monochromatique traverse un milieu dense, transparent, une partie de la lumière est diffusée, puisque la densité n'est pas uniforme. Or des fluctuations de densité "gelées" ne sont pas possibles dans un fluide. La lumière diffusée par les fluctuations de densité dans un fluide présente donc un spectre de fréquences caractéristique de leur dépendance en temps.

Nous considérons ici un fluide normal[1]. Nous étudions le régime hydrodynamique, qui prévaut lorsque le système, après beaucoup de collisions, a atteint un état d'équilibre thermodynamique local.

2. Les équations linéarisées de l'hydrodynamique

Dans le régime hydrodynamique, le fluide est dans un état d'équilibre local. Si q et ω sont respectivement un vecteur d'onde et une fréquence typiques des modifications du milieu, la limite hydrodynamique est celle des excitations de grande longueur d'onde et de basse fréquence, telles que

$$ql \ll 1, \qquad \omega\tau \ll 1. \tag{2.1}$$

Dans l'équation (2.1), l représente le libre parcours moyen d'une molécule et τ le temps de collision. Dans un liquide dense, le domaine de validité du régime hydrodynamique est très large. En effet, le libre parcours moyen est de l'ordre de la portée des forces interatomiques, soit quelques Å, et le temps de collision, que l'on peut estimer par des arguments comparables, est lui aussi très petit, de l'ordre de 10^{-12} s, sauf aux températures très basses où les liquides gèlent. Dans un gaz, le domaine de validité des expressions hydrodynamiques se rétrécit, puisque l et τ sont beaucoup plus grands que dans un liquide.

---

[1] Par *normal*, nous entendons isotrope, formé de molécules à symétrie sphérique, non chargé et non superfluide.

Dans le régime hydrodynamique, le fluide est complètement décrit par les valeurs locales des grandeurs thermodynamiques. Dans les équations hydrodynamiques apparaissent deux sortes de paramètres, les dérivées thermodynamiques d'une part, et les coefficients de transport tels que la viscosité et la conductivité thermique d'autre part. Pour exprimer ces derniers, il faut utiliser une théorie plus microscopique que l'hydrodynamique. Lorsque les amplitudes des écarts à l'équilibre ne sont pas trop grandes, nous disposons d'une telle théorie : c'est la théorie de la réponse linéaire.

Dans une première étape, nous allons donc écrire les équations linéarisées de l'hydrodynamique. En désignant respectivement par $n(\boldsymbol{r},t)$, $\boldsymbol{g}(\boldsymbol{r},t)$ et $e(\boldsymbol{r},t)$ la densité de particules, la densité de quantité de mouvement et la densité d'énergie, les équations de l'hydrodynamique s'écrivent, de manière générale,

$$\frac{\partial n(\boldsymbol{r},t)}{\partial t} + \frac{1}{m}\boldsymbol{\nabla}.\boldsymbol{g}(\boldsymbol{r},t) = 0, \tag{2.2}$$

$$\frac{\partial g_i(\boldsymbol{r},t)}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla}_j P_{ij}(\boldsymbol{r},t) = 0, \tag{2.3}$$

$$\frac{\partial e(\boldsymbol{r},t)}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla}.\boldsymbol{J}_E(\boldsymbol{r},t) = 0, \tag{2.4}$$

où P_{ij} désigne le tenseur des pressions et $\boldsymbol{J}_E$ le flux d'énergie. Ces équations sont des équations de conservation : il y a ainsi cinq équations associées aux variables locales conservées, la densité de particules, les trois composantes de la densité de quantité de mouvement, et la densité d'énergie. Ces équations sont microscopiquement exactes, mais ne forment cependant pas une théorie complète. Il est nécessaire de leur adjoindre des *équations constitutives* macroscopiques. Sous leur forme linéarisée, valable pour des fluctuations de faible amplitude, la densité de quantité de mouvement, le tenseur des pressions et le flux d'énergie s'écrivent respectivement :

$$\boldsymbol{g}(\boldsymbol{r},t) = mn\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r},t), \tag{2.5}$$

$$P_{ij}(\boldsymbol{r},t) = P(\boldsymbol{r},t)\delta_{ij} - \eta[\frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{2}{3}\delta_{ij}\frac{\partial u_l}{\partial x_l}], \tag{2.6}$$

$$\boldsymbol{J}_E = (e+P)\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r},t) - \kappa\boldsymbol{\nabla}T(\boldsymbol{r},t). \tag{2.7}$$

Dans les équations ci-dessus, η et κ désignent la viscosité et la conductivité thermique. Par ailleurs, n, e et P désignent les valeurs d'équilibre thermodynamique (global) de la densité de particules, de la densité d'énergie et de la pression.

On peut bien sûr interpréter les équations ci-dessus, soit comme les équations d'évolution des quantités physiques concernées, soit comme les équations d'évolution des fluctuations de ces quantités par rapport à leurs valeurs d'équilibre global. La pression et la température qui interviennent dans les relations ci-dessus ne sont pas indépendantes des autres variables thermodynamiques. Choisissant comme variables thermodynamiques indépendantes la densité de particules et la densité d'énergie, on peut, compte tenu de l'hypothèse d'équilibre thermodynamique local, écrire

$$\begin{aligned}
\delta P(\boldsymbol{r},t) &= \left.\frac{\partial P}{\partial n}\right|_e \delta n(\boldsymbol{r},t) + \left.\frac{\partial P}{\partial e}\right|_n \delta e(\boldsymbol{r},t), \\
\delta T(\boldsymbol{r},t) &= \left.\frac{\partial T}{\partial n}\right|_e \delta n(\boldsymbol{r},t) + \left.\frac{\partial T}{\partial e}\right|_n \delta e(\boldsymbol{r},t).
\end{aligned} \tag{2.8}$$

Le système d'équations est maintenant fermé : nous disposons de cinq équations couplées pour les cinq densités de particules, de composantes de quantité de mouvement et d'énergie. Ces équations contiennent des coefficients qui restent indéterminés : ce sont les dérivées thermodynamiques et les coefficients de transport (viscosité et conductivité thermique).

Compte tenu des équations constitutives linéarisées, les équations de l'hydrodynamique s'écrivent sous la forme

$$\frac{\partial n(\boldsymbol{r},t)}{\partial t} + \frac{1}{m}\boldsymbol{\nabla}.\boldsymbol{g}(\boldsymbol{r},t) = 0, \tag{2.9}$$

$$\frac{\partial \boldsymbol{g}(\boldsymbol{r},t)}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla} P(\boldsymbol{r},t) - \frac{\eta}{3mn}\boldsymbol{\nabla}(\boldsymbol{\nabla}.\boldsymbol{g}(\boldsymbol{r},t)) - \frac{\eta}{mn}\boldsymbol{\nabla}^2\boldsymbol{g}(\boldsymbol{r},t) = 0, \tag{2.10}$$

$$\frac{\partial e(\boldsymbol{r},t)}{\partial t} + \frac{e+P}{mn}\boldsymbol{\nabla}.\boldsymbol{g}(\boldsymbol{r},t) - \kappa\boldsymbol{\nabla}^2 T(\boldsymbol{r},t) = 0. \tag{2.11}$$

3. Les fluctuations transverses

Pour simplifier la résolution des équations ci-dessus, il est commode d'éliminer les conditions aux limites en considérant un milieu infini et en effectuant une transformation de Fourier spatiale. Le problème se réduit alors à un problème de conditions initiales.

L'équation pour la quantité de mouvement se sépare en une partie longitudinale et une partie transverse. On peut en effet écrire

$$\boldsymbol{g}(\boldsymbol{r},t) = \boldsymbol{g}_L(\boldsymbol{r},t) + \boldsymbol{g}_T(\boldsymbol{r},t), \tag{3.1}$$

avec

$$\boldsymbol{\nabla}\times\boldsymbol{g}_L = 0, \qquad \boldsymbol{\nabla}.\boldsymbol{g}_T = 0. \tag{3.2}$$

Désignons par $\boldsymbol{g}(\boldsymbol{q},t)$ la transformée de Fourier[2] de $\boldsymbol{g}(\boldsymbol{r},t)$. On a, par définition,

$$\boldsymbol{g}(\boldsymbol{q},t) = \int e^{-i\boldsymbol{q}.\boldsymbol{r}}\,\boldsymbol{g}(\boldsymbol{r},t)\,d\boldsymbol{r}. \tag{3.3}$$

[2] Pour simplifier, nous gardons la même notation pour la densité de quantité de mouvement $\boldsymbol{g}(\boldsymbol{r},t)$ et pour sa transformée de Fourier $\boldsymbol{g}(\boldsymbol{q},t)$.

Clairement, les transformées de Fourier $\boldsymbol{g}_L(\boldsymbol{q},t)$ et $\boldsymbol{g}_T(\boldsymbol{q},t)$ de $\boldsymbol{g}_L(\boldsymbol{r},t)$ et $\boldsymbol{g}_T(\boldsymbol{r},t)$ désignent respectivement les composantes parallèle et perpendiculaire à $\boldsymbol{q}$ de $\boldsymbol{g}(\boldsymbol{q},t)$.

On vérifie facilement que $\boldsymbol{g}_T(\boldsymbol{r},t)$ obéit à l'équation

$$\boxed{\frac{\partial \boldsymbol{g}_T(\boldsymbol{r},t)}{\partial t} - \frac{\eta}{mn}\boldsymbol{\nabla}^2\boldsymbol{g}_T(\boldsymbol{r},t) = 0.} \tag{3.4}$$

Certes, la composante transverse de la densité de quantité de mouvement n'est pas la quantité qui nous intéresse au premier chef. Cependant, son équation d'évolution, étant découplée de celles des autres quantités hydrodynamiques, est plus facile à analyser. Nous pouvons donc, en commençant par l'étude de cette quantité, introduire quelques idées générales qui seront utiles par la suite.

L'équation (3.4) est une équation de diffusion, avec un *coefficient de diffusion transverse* $D_T = \eta/mn$. Après transformation de Fourier spatiale, elle devient

$$\frac{\partial \boldsymbol{g}_T(\boldsymbol{q},t)}{\partial t} + \frac{\eta}{mn}\, q^2\boldsymbol{g}_T(\boldsymbol{q},t) = 0. \tag{3.5}$$

3.2. Variables lentes

L'équation (3.5) montre que les composantes de Fourier spatiales de grande longueur d'onde de $\boldsymbol{g}_T(\boldsymbol{r},t)$ sont des variables lentes. Un argument physique simple permet de le comprendre. Soit une fluctuation de $\boldsymbol{g}_T(\boldsymbol{r},t)$ de longueur d'onde λ. Pour la faire relaxer, c'est-à-dire disparaître, les atomes ou les molécules du liquide doivent diffuser sur une longueur d'ordre λ. Plus λ est grand, plus le temps de relaxation correspondant est long. D'après l'équation (3.5), le temps de relaxation d'une fluctuation de vecteur d'onde $\boldsymbol{q}$ est

$$T_R(q) = \frac{1}{\dfrac{\eta}{mn}\, q^2}. \tag{3.6}$$

Pour faire disparaître une fluctuation de vecteur d'onde $\boldsymbol{q}$, les particules doivent diffuser sur une longueur $\lambda \sim 1/q$, ce qui exige un temps $T_R(q)$ tel que

$$D_T\, T_R(q) \sim \frac{1}{q^2}. \tag{3.7}$$

Cette propriété est générale : dans tous les systèmes où existent des variables conservées, les densités de ces variables varient lentement.

3.3. Résolution de l'équation de diffusion

Supposons qu'à l'instant $t = 0$, il existe dans le fluide une fluctuation de quantité de mouvement transverse $\boldsymbol{g}_T(\boldsymbol{q}, t = 0)$, et cherchons la fluctuation $\boldsymbol{g}_T(\boldsymbol{q}, t)$ à un instant $t > 0$. C'est un problème de conditions initiales, que l'on peut résoudre en posant

$$\boldsymbol{g}_T(\boldsymbol{q}, z) = \int_0^\infty \boldsymbol{g}_T(\boldsymbol{q}, t)\, e^{izt}\, dt. \tag{3.8}$$

La transformation ci-dessus est une transformation de Fourier unilatérale (ou transformation de Fourier-Laplace)[3]. On déduit de l'équation (3.5) :

$$\boldsymbol{g}_T(\boldsymbol{q}, z) = \frac{1}{-iz + \dfrac{\eta}{mn}\, q^2}\, \boldsymbol{g}_T(\boldsymbol{q}, t = 0). \tag{3.9}$$

Le processus de diffusion se traduit mathématiquement par l'existence d'un pôle, dit *pôle de diffusion*, de $\boldsymbol{g}_T(\boldsymbol{q}, z)$. Ce pôle est situé sur l'axe imaginaire, dans le demi-plan inférieur, et a pour affixe

$$z_0 = -i\frac{\eta}{mn}\, q^2 = -iD_T q^2. \tag{3.10}$$

On peut revenir à $\boldsymbol{g}_T(\boldsymbol{q}, t)$ par transformation de Fourier-Laplace inverse. On a

$$\boldsymbol{g}_T(\boldsymbol{q}, t) = \frac{1}{2\pi} \int \boldsymbol{g}_T(\boldsymbol{q}, z)\, e^{-izt}\, dz, \tag{3.11}$$

soit

$$\boldsymbol{g}_T(\boldsymbol{q}, t) = \frac{1}{2\pi} \int \frac{\boldsymbol{g}_T(\boldsymbol{q}, 0)}{-iz + D_T q^2}\, e^{-izt}\, dz, \tag{3.12}$$

où l'intégration doit s'effectuer sur une parallèle à l'axe réel, située au-dessus de tous les pôles. Ici cette droite est d'ordonnée strictement positive. Pour $t > 0$, on referme le contour d'intégration par un demi-cercle dans le demi-plan inférieur (Fig. 1).

Fig. 1. Contour d'intégration pour le calcul de $\boldsymbol{g}_T(\boldsymbol{q}, t)$

[3] De même, nous gardons la même notation pour $\boldsymbol{g}(\boldsymbol{q},t)$ et pour sa transformée de Fourier-Laplace $\boldsymbol{g}(\boldsymbol{q},z)$.

Le théorème des résidus donne immédiatement :

$$\boldsymbol{g}_T(\boldsymbol{q},t) = e^{-D_T q^2 t}\,\boldsymbol{g}_T(\boldsymbol{q},t=0), \qquad t>0. \tag{3.13}$$

Si, initialement, la fluctuation est concentrée à l'origine, c'est-à-dire si

$$\boldsymbol{g}_T(\boldsymbol{r},t=0) = \boldsymbol{g}_T\,\delta(\boldsymbol{r}), \tag{3.14}$$

on a

$$\boldsymbol{g}_T(\boldsymbol{q},t=0) = \boldsymbol{g}_T, \tag{3.15}$$

et, à un instant $t>0$,

$$\boldsymbol{g}_T(\boldsymbol{q},t) = \boldsymbol{g}_T\,e^{-D_T q^2 t}, \tag{3.16}$$

d'où l'on déduit

$$\boxed{\boldsymbol{g}_T(\boldsymbol{r},t) = \boldsymbol{g}_T\,(4\pi D_T t)^{-3/2}\,\exp[-\frac{r^2}{4D_T t}], \qquad t>0.} \tag{3.17}$$

L'étalement est gaussien, ce qui est caractéristique d'un processus de diffusion[4].

Le temps de relaxation T_R de la variable hydrodynamique $\boldsymbol{g}_T(\boldsymbol{q},t)$ est beaucoup plus long que le temps de collision τ. Dans un liquide, il y a un grand nombre de canaux disponibles, grâce auxquels un degré de liberté arbitraire peut relaxer après une excitation initiale. La plupart de ces degrés de liberté relaxent en un temps court, déterminé par les interactions microscopiques. Le degré de liberté décrit par $\boldsymbol{g}_T(\boldsymbol{r},t)$ est particulier, car la quantité de mouvement est une variable conservée. Autrement dit, un excès local de cette quantité ne peut disparaître localement – ce qui pourrait avoir lieu rapidement, mais doit se répandre dans tout le système. Par exemple, une fluctuation sinusoïdale de quantité de mouvement ne peut relaxer qu'en transportant de la quantité de mouvement d'une région où elle est en excès vers une région où elle est déficitaire, c'est-à-dire sur une distance de l'ordre de $\lambda/2$.

4. Les fluctuations longitudinales

Les équations d'évolution de la densité de particules, de la composante longitudinale de la densité de quantité de mouvement et de la densité d'énergie sont des équations couplées :

$$\frac{\partial n(\boldsymbol{r},t)}{\partial t} + \frac{1}{m}\boldsymbol{\nabla}.\boldsymbol{g}_L(\boldsymbol{r},t) = 0, \tag{4.1}$$

[4] On aurait pu bien sûr ici résoudre directement l'équation (3.5) – et obtenir le résultat (3.13) – sans passer par la transformation de Fourier-Laplace. Toutefois, l'usage de cette transformation devient indispensable dans les cas plus complexes avec des variables couplées, comme le cas des fluctuations longitudinales.

$$\frac{\partial \boldsymbol{g}_L(\boldsymbol{r},t)}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla} P(\boldsymbol{r},t) - \frac{\eta}{3mn}\boldsymbol{\nabla}(\boldsymbol{\nabla}.\boldsymbol{g}_L(\boldsymbol{r},t)) - \frac{\eta}{mn}\boldsymbol{\nabla}^2\boldsymbol{g}_L(\boldsymbol{r},t) = 0, \tag{4.2}$$

$$\frac{\partial e(\boldsymbol{r},t)}{\partial t} + \frac{e+P}{mn}\boldsymbol{\nabla}.\boldsymbol{g}_L(\boldsymbol{r},t) - \kappa\boldsymbol{\nabla}^2 T(\boldsymbol{r},t) = 0. \tag{4.3}$$

Il est possible d'éliminer $\boldsymbol{g}_L(\boldsymbol{r},t)$ entre les équations (4.1) et (4.2), et de se ramener à deux équations couplées pour la densité de particules et la température.

4.1. Les deux équations couplées pour la densité de particules et la température

En prenant le gradient de l'équation (4.2), et en tenant compte de l'équation (4.1), il vient :

$$\Big(\frac{\partial^2}{\partial t^2} - b\frac{\partial}{\partial t}\boldsymbol{\nabla}^2\Big)\, n(\boldsymbol{r},t) - \frac{1}{m}\,\boldsymbol{\nabla}^2 P(\boldsymbol{r},t) = 0, \tag{4.4}$$

où

$$b = \frac{4\eta}{3mn} \tag{4.5}$$

est la *viscosité cinématique longitudinale*. Cette quantité est homogène à un coefficient de diffusion. On peut donc la désigner aussi par D_L (*coefficient de diffusion longitudinal*).

Nous choisirons ici comme variables thermodynamiquement indépendantes la densité de particules et la température. Il vient alors, après quelques transformations,

$$\Big[\frac{\partial^2}{\partial t^2} - \Big(b\frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{m}\frac{\partial P}{\partial n}\Big|_T\Big)\boldsymbol{\nabla}^2\Big] n(\boldsymbol{r},t) = \frac{1}{m}\frac{\partial P}{\partial T}\Big|_n \boldsymbol{\nabla}^2 T(\boldsymbol{r},t). \tag{4.6}$$

Comme précédemment, on considère un milieu infini et on prend la transformée de Fourier spatiale de l'équation (4.6). On se ramène alors à un problème de conditions initiales. Il vient :

$$(-z^2 - izbq^2 + \frac{c^2q^2}{\gamma})n(\boldsymbol{q},z) + \frac{q^2}{m}\frac{\partial P}{\partial T}\Big|_n T(\boldsymbol{q},z) = (-iz + bq^2)n(\boldsymbol{q},t=0) + \dot{n}(\boldsymbol{q},t=0). \tag{4.7}$$

(On désigne par $c^2 = (\gamma/m)(\partial P/\partial n\big|_T)$ le carré de la vitesse adiabatique du son, γ étant comme à l'habitude le rapport des chaleurs spécifiques). Il est toujours possible de choisir $\dot{n}(\boldsymbol{q},t=0) = 0$ (il suffit pour cela que $\boldsymbol{g}(\boldsymbol{q},t=0)$ soit perpendiculaire à $\boldsymbol{q}$). L'équation (4.7) s'écrit alors simplement

$$\boxed{(-z^2 - izbq^2 + \frac{c^2q^2}{\gamma})n(\boldsymbol{q},z) + \frac{q^2}{m}\frac{\partial P}{\partial T}\Big|_n T(\boldsymbol{q},z) = (-iz + bq^2)n(\boldsymbol{q},t=0).} \tag{4.8}$$

Il faut maintenant considérer l'équation (4.3). Il est possible d'éliminer $\boldsymbol{g}_L(\boldsymbol{r},t)$ entre les équations (4.1) et (4.3). Il vient ainsi

$$\frac{\partial}{\partial t}\big[e(\boldsymbol{r},t) - \frac{e+P}{n}n(\boldsymbol{r},t)\big] - \kappa\boldsymbol{\nabla}^2 T(\boldsymbol{r},t) = 0. \tag{4.9}$$

La quantité $e(\boldsymbol{r},t) - [(e+P)/n]n(\boldsymbol{r},t)$ qui apparaît dans l'équation ci-dessus – et qui joue un rôle important dans la suite – peut être interprétée comme une densité d'énergie thermique. En effet, à nombre de particules constant N, on a la relation thermodynamique

$$TdS = dE + PdV. \tag{4.10}$$

Si $dN = 0$, on a de plus

$$-\frac{dV}{V} = \frac{dn}{n}. \tag{4.11}$$

Par suite

$$dE = d(eV) = Vde + edV = V[de - \frac{e}{n}dn]. \tag{4.12}$$

Donc, à N constant,

$$\frac{T}{V}dS = de - \frac{e+P}{n}dn. \tag{4.13}$$

Ceci nous permet d'interpréter $e(\boldsymbol{r},t) - [(e+P)/n]n(\boldsymbol{r},t)$ comme une quantité dont les variations représentent T fois les variations de la densité d'entropie, c'est-à-dire comme une densité d'énergie thermique. En fonction des variables thermodynamiques indépendantes choisies, cette quantité s'écrit

$$e(\boldsymbol{r},t) - \frac{(e+P)}{n}n(\boldsymbol{r},t) = \frac{T}{V}\frac{\partial S}{\partial n}\bigg|_T n(\boldsymbol{r},t) + \frac{T}{V}\frac{\partial S}{\partial T}\bigg|_n T(\boldsymbol{r},t). \tag{4.14}$$

En reportant cette expression dans l'équation (4.9), il vient :

$$\frac{T}{V}\frac{\partial S}{\partial n}\bigg|_T \frac{\partial n(\boldsymbol{r},t)}{\partial t} + \frac{T}{V}\frac{\partial S}{\partial T}\bigg|_n \frac{\partial T(\boldsymbol{r},t)}{\partial t} - \kappa\boldsymbol{\nabla}^2 T(\boldsymbol{r},t) = 0. \tag{4.15}$$

Or, puisque

$$dS = N\frac{C_v}{T}dT + N\frac{l}{T}dV, \tag{4.16}$$

où C_v est la chaleur spécifique à volume constant par particule, et l un coefficient calorimétrique, on a

$$\frac{T}{V}\frac{\partial S}{\partial T}\bigg|_n = \frac{NC_v}{V} = nC_v. \tag{4.17}$$

L'équation (4.15) s'écrit donc

$$nC_v\frac{\partial T(\boldsymbol{r},t)}{\partial t} - \kappa\boldsymbol{\nabla}^2 T(\boldsymbol{r},t) + \frac{T}{V}\frac{\partial S}{\partial n}\bigg|_T \frac{\partial n(\boldsymbol{r},t)}{\partial t} = 0, \tag{4.18}$$

soit encore

$$[\frac{\partial}{\partial t} - \frac{\kappa}{nC_v}\boldsymbol{\nabla}^2]T(\boldsymbol{r},t) + \frac{T}{nC_v}\frac{1}{V}\frac{\partial S}{\partial n}\bigg|_T \frac{\partial n(\boldsymbol{r},t)}{\partial t} = 0. \tag{4.19}$$

Posant

$$a = \frac{\kappa}{nC_v}, \tag{4.20}$$

on obtient, après quelques transformations,

$$[\frac{\partial}{\partial t} - a\boldsymbol{\nabla}^2]T(\boldsymbol{r},t) + \frac{T}{C_v}\frac{\partial s}{\partial n}\bigg|_T \frac{\partial n(\boldsymbol{r},t)}{\partial t} = 0, \tag{4.21}$$

où $s = S/N$ désigne l'entropie par particule.

Après transformation de Fourier spatiale et transformation de Fourier-Laplace par rapport au temps, il vient

$$(-iz+aq^2)T(\boldsymbol{q},z)-iz\frac{T}{C_v}\frac{\partial s}{\partial n}\bigg|_T n(\boldsymbol{q},z) = \frac{T}{C_v}\frac{\partial s}{\partial n}\bigg|_T n(\boldsymbol{q},t=0)+T(\boldsymbol{q},t=0). \tag{4.22}$$

Comme la densité et la température sont des variables thermodynamiquement indépendantes, il n'y a pas de corrélations instantanées entre la température et la densité. Il n'est donc pas nécessaire, pour calculer le spectre des fluctuations de densité, d'inclure de terme en $T(\boldsymbol{q}, t = 0)$ dans l'expression de $n(\boldsymbol{q}, z)$. Autrement dit, on peut supposer que $T(\boldsymbol{q}, t = 0) = 0$. L'équation (4.22) peut ainsi se réduire à la forme suivante :

$$\boxed{(-iz + aq^2)T(\boldsymbol{q},z) - iz\frac{T}{C_v}\frac{\partial s}{\partial n}\bigg|_T n(\boldsymbol{q},z) = \frac{T}{C_v}\frac{\partial s}{\partial n}\bigg|_T n(\boldsymbol{q},t=0).} \tag{4.23}$$

4.2. Résolution des équations couplées

Le système linéaire à résoudre est celui formé par les équations couplées (4.8) et (4.23). On peut l'écrire matriciellement :

$$\begin{pmatrix} -z^2 - izbq^2 + \dfrac{c^2q^2}{\gamma} & \dfrac{q^2}{m}\dfrac{\partial P}{\partial T}\bigg|_n \\ -iz\dfrac{T}{C_v}\dfrac{\partial s}{\partial n}\bigg|_T & -iz + aq^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n(\boldsymbol{q},z) \\ T(\boldsymbol{q},z) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -iz + bq^2 \\ \dfrac{T}{C_v}\dfrac{\partial s}{\partial n}\bigg|_T \end{pmatrix} n(\boldsymbol{q},t=0). \tag{4.24}$$

Le déterminant de la matrice à inverser est

$$\text{Dét} = (-iz + aq^2)(-z^2 - izbq^2 + \frac{c^2q^2}{\gamma}) + iz\frac{q^2}{m}\frac{\partial P}{\partial T}\bigg|_n \frac{T}{C_v}\frac{\partial s}{\partial n}\bigg|_T. \tag{4.25}$$

On a l'identité thermodynamique, que nous démontrerons dans l' Appendice 24,

$$-\frac{T}{mC_v}\frac{\partial s}{\partial n}\bigg|_T \frac{\partial P}{\partial T}\bigg|_n = \frac{\gamma - 1}{\gamma}\,c^2. \tag{4.26}$$

Il en résulte que

$$\text{Dét} = i\left\{(z + iaq^2)(z^2 + izbq^2 - \frac{c^2q^2}{\gamma}) - zc^2q^2\frac{\gamma - 1}{\gamma}\right\}. \tag{4.27}$$

La solution du système (4.24) est, en ce qui concerne la densité de particules,

$$n(\boldsymbol{q}, z) = in(\boldsymbol{q}, t = 0)\,\frac{(z + iaq^2)(z + ibq^2) - q^2c^2\dfrac{\gamma - 1}{\gamma}}{(z + iaq^2)(z^2 + izbq^2 - \dfrac{c^2q^2}{\gamma}) - zc^2q^2\dfrac{\gamma - 1}{\gamma}}. \tag{4.28}$$

4.3. Calcul de $n(\boldsymbol{q}, t)$

Les processus associés à la régression d'une fluctuation de densité peuvent être identifiés en étudiant le caractère des pôles de $n(\boldsymbol{q}, z)$. Il s'agit donc de résoudre l'équation cubique

$$(z + iaq^2)(z^2 + izbq^2 - \frac{c^2q^2}{\gamma}) - zc^2q^2\frac{\gamma - 1}{\gamma} = 0, \tag{4.29}$$

ce que nous allons faire dans la limite des petits vecteurs d'onde.

• Tout d'abord, remarquons que, si la température était découplée de la densité, ce qui se traduirait formellement par $\gamma = 1$, l'équation à résoudre pour trouver les zéros du dénominateur serait simplement

$$(z + iaq^2)(z^2 + izbq^2 - c^2q^2) = 0. \tag{4.30}$$

A l'ordre q^2, les zéros du dénominateur seraient, dans cette approximation de découplage,

$$\begin{aligned} z_0^{(0)} &= -iaq^2, \\ z_{1,2}^{(0)} &= \pm cq - \frac{i}{2}bq^2. \end{aligned} \tag{4.31}$$

Le pôle $z_0^{(0)}$ est dit *pôle de chaleur*, et les pôles $z_{1,2}^{(0)}$ sont dits *pôles de son*.

• Cherchons comment sont modifiés ces pôles en présence d'un faible couplage. Le pôle de chaleur z_0 peut être cherché sous la forme $z_0^{(0)} + \Delta z$. L'équation (4.28) donne alors

$$\Delta z[(z_0^{(0)} + \Delta z)^2 + ibq^2(z_0^{(0)} + \Delta z) - \frac{c^2q^2}{\gamma}] = z_0^{(0)}c^2q^2\frac{\gamma - 1}{\gamma} + \Delta z c^2q^2\frac{\gamma - 1}{\gamma}, \tag{4.32}$$

soit, au premier ordre en Δz,

$$\Delta z[(z_0^{(0)})^2 + ibq^2 z_0^{(0)} - c^2q^2] = z_0^{(0)}c^2q^2\frac{\gamma - 1}{\gamma}. \tag{4.33}$$

Dans la limite des petits vecteurs d'onde, Δz est d'ordre q^2, et il vient, à cet ordre,

$$\Delta z = -z_0^{(0)}\frac{\gamma - 1}{\gamma}. \tag{4.34}$$

Le pôle de chaleur déplacé est donc

$$z_0 = -iaq^2 + iaq^2\frac{\gamma-1}{\gamma} = -\frac{ia}{\gamma}q^2 = -iD_{\text{th.}}q^2, \tag{4.35}$$

où $D_{\text{th.}} = a/\gamma = \kappa/nC_p$ désigne ici le *coefficient de diffusion thermique* (C_p est la chaleur spécifique à pression constante par particule). Un calcul analogue peut être effectué pour les pôles de son $z_{1,2}$, qu'on cherche sous la forme $z_{1,2}^{(0)} + \Delta z$. Dans la limite des petits vecteurs d'onde, Δz est d'ordre q^2, et il vient, à cet ordre,

$$\Delta z = -\frac{i}{2}aq^2\frac{\gamma-1}{\gamma}. \tag{4.36}$$

Les pôles de son déplacés sont donc

$$z_{1,2} = \pm cq - \frac{i}{2}bq^2 - \frac{i}{2}aq^2\frac{\gamma-1}{\gamma} = \pm cq - i\Gamma q^2, \tag{4.37}$$

où

$$\Gamma = \frac{b}{2} + \frac{a}{2}\frac{\gamma-1}{\gamma} \tag{4.38}$$

est le *coefficient d'atténuation du son.* Notons que les trois pôles z_0 et $z_{1,2}$ sont tous situés dans le demi-plan inférieur.

Revenons maintenant à l'expression (4.28) de $n(\boldsymbol{q}, z)$. À l'ordre où nous avons calculé les pôles, nous pouvons considérer que le dénominateur s'écrit comme le produit $(z + iD_{\text{th.}}q^2)(z - cq + i\Gamma q^2)(z + cq + i\Gamma q^2)$. En décomposant $n(\boldsymbol{q}, z)$ en éléments simples et en exprimant les résidus à l'ordre le plus bas en q, il vient

$$\frac{n(\boldsymbol{q}, z)}{n(\boldsymbol{q}, t=0)} = \frac{\gamma-1}{\gamma}\frac{i}{z + iD_{\text{th.}}q^2} + \frac{i}{2\gamma}\left(\frac{1}{z - cq + i\Gamma q^2} + \frac{1}{z + cq + i\Gamma q^2}\right). \tag{4.39}$$

Par transformation de Fourier-Laplace inverse, on peut revenir à $n(\boldsymbol{q}, t)$. On obtient ainsi, pour $t > 0$,

$$\boxed{\frac{n(\boldsymbol{q}, t)}{n(\boldsymbol{q}, 0)} = \frac{\gamma-1}{\gamma}\,e^{-D_{\text{th.}}q^2t} + \frac{1}{\gamma}\,e^{-\Gamma q^2 t}\cos cqt, \qquad t > 0.} \tag{4.40}$$

4.4. Régression des fluctuations de densité. Facteur de structure dynamique

Le pôle de chaleur de $n(\boldsymbol{q}, z)$ est un pôle imaginaire : il correspond à une fluctuation qui régresse sans se propager, son temps de vie étant déterminé par le coefficient de diffusion thermique $D_{\text{th.}}$.

Les pôles de son de $n(\boldsymbol{q}, z)$ possèdent une partie réelle, égale à $\pm cq$ et une partie imaginaire, liée au coefficient d'atténuation du son : ils correspondent à une fluctuation qui se propage dans le fluide à la vitesse du son, et qui régresse par suite des effets de viscosité et de conduction thermique. L'amortissement thermique des ondes sonores est faible lorsque $\gamma \simeq 1$, comme le montre l'expression (4.38) de leur coefficient d'amortissement Γ.

Le facteur de structure dynamique $S(\boldsymbol{q}, \omega)$ est défini par

$$S(\boldsymbol{q}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \langle n(\boldsymbol{q}, t) n(-\boldsymbol{q}, 0)\rangle \, e^{i\omega t} \, dt. \tag{4.41}$$

Pour $t > 0$, $n(\boldsymbol{q}, t)$ est donné par la formule (4.40), d'où l'on déduit :

$$\langle n(\boldsymbol{q}, t) n(-\boldsymbol{q}, 0)\rangle = \langle n(\boldsymbol{q}, 0) n(-\boldsymbol{q}, 0)\rangle \left(\frac{\gamma - 1}{\gamma} \, e^{-D_{\text{th.}} q^2 t} + \frac{1}{\gamma} \, e^{-\Gamma q^2 t} \cos cqt \right), \quad t > 0. \tag{4.42}$$

Pour $t < 0$, on peut écrire

$$\langle n(\boldsymbol{q}, t) n(-\boldsymbol{q}, 0)\rangle = \langle n(\boldsymbol{q}, 0) n(-\boldsymbol{q}, -t)\rangle, \tag{4.43}$$

où $n(-\boldsymbol{q}, -t)$ peut s'obtenir à partir de l'expression (4.40) en y changeant $\boldsymbol{q}$ en $-\boldsymbol{q}$, et t en $-t$, soit

$$\frac{n(-\boldsymbol{q}, -t)}{n(-\boldsymbol{q}, 0)} = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \, e^{D_{\text{th.}} q^2 t} + \frac{1}{\gamma} \, e^{\Gamma q^2 t} \cos cqt. \tag{4.44}$$

On a donc :

$$\langle n(\boldsymbol{q}, t) n(-\boldsymbol{q}, 0)\rangle = \langle n(\boldsymbol{q}, 0) n(-\boldsymbol{q}, 0)\rangle \left(\frac{\gamma - 1}{\gamma} \, e^{D_{\text{th.}} q^2 t} + \frac{1}{\gamma} \, e^{\Gamma q^2 t} \cos cqt \right), \quad t < 0. \tag{4.45}$$

Le facteur de structure dynamique est donc donné par

$$S(\boldsymbol{q}, \omega) = S(\boldsymbol{q}) \, 2\text{Re} \left\{ \int_0^{\infty} \big(\frac{\gamma - 1}{\gamma} \, e^{-D_{\text{th.}} q^2 t} + \frac{1}{\gamma} \, e^{-\Gamma q^2 t} \cos cqt \big) \, e^{i\omega t} \, dt \right\}, \tag{4.46}$$

où le facteur de structure statique $S(\boldsymbol{q})$ est défini par $S(\boldsymbol{q}) = \langle n(\boldsymbol{q}, 0) n(-\boldsymbol{q}, 0)\rangle$, soit

$$\begin{aligned} S(\boldsymbol{q}, \omega) = S(\boldsymbol{q}) \, \big[& \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{2 D_{\text{th.}} q^2}{\omega^2 + (D_{\text{th.}} q^2)^2} + \\ & \frac{1}{\gamma} \big(\frac{\Gamma q^2}{(\omega + cq)^2 + (\Gamma q^2)^2} + \frac{\Gamma q^2}{(\omega - cq)^2 + (\Gamma q^2)^2} \big) \big]. \end{aligned} \tag{4.47}$$

Le spectre des fluctuations de densité consiste donc en trois composantes : la *raie Rayleigh*, centrée en $\omega = 0$, et les deux *raies Brillouin*, centrées en $\omega = \pm\, cq$.

Un spectre typique est représenté sur la Fig. 2. Les deux composantes déplacées correspondent à des modes qui se propagent, et sont analogues aux phonons acoustiques longitudinaux dans un solide, tandis que la raie centrale représente le mode thermique, qui régresse sans se propager.

L'intensité intégrée totale de la raie Rayleigh est

$$\mathcal{I}_R = \frac{\gamma - 1}{\gamma}\, 2\pi\, S(\boldsymbol{q}), \tag{4.48}$$

et celle de chacune des raies Brillouin est

$$\mathcal{I}_B = \frac{1}{2\gamma}\, 2\pi\, S(\boldsymbol{q}). \tag{4.49}$$

On a ainsi

$$\mathcal{I}_R + 2\mathcal{I}_B = 2\pi\, S(\boldsymbol{q}), \tag{4.50}$$

relation qui est un cas particulier de la règle de somme

$$\frac{1}{2\pi} \int S(\boldsymbol{q}, \omega)\, d\omega = S(\boldsymbol{q}). \tag{4.51}$$

Le rapport

$$\boxed{\frac{\mathcal{I}_R}{2\mathcal{I}_B} = \gamma - 1} \tag{4.52}$$

est appelé *rapport de Landau-Placzek*.

Fig. 2. Facteur de structure dynamique dans la limite hydrodynamique ; $D_{\text{th.}}$ est le coefficient de diffusion thermique, Γ le coefficient d'atténuation du son et c la vitesse adiabatique du son.

Les variations de fréquence sont très petites par rapport aux fréquences optiques. Il faut donc utiliser des sources monochromatiques, c'est-à-dire des lasers. À partir de la position des raies Brillouin, on peut mesurer la vitesse du son, à partir de leur largeur, on peut mesurer le coefficient d'atténuation du son, et, à partir de la largeur du pic central, on peut déterminer le coefficient de diffusion thermique. Du rapport de Landau-Placzek, on peut déduire le rapport des chaleurs spécifiques.

Appendice 24
Démonstration d'une identité thermodynamique

Il s'agit ici de démontrer l'identité thermodynamique (4.26) :

$$-\frac{T}{mC_v}\frac{\partial s}{\partial n}\bigg|_T\frac{\partial P}{\partial T}\bigg|_n=\frac{\gamma-1}{\gamma}\,c^2, \tag{A.24.1}$$

qui s'écrit encore

$$C_p-C_v=-T\,\frac{\dfrac{\partial s}{\partial n}\bigg|_T\dfrac{\partial P}{\partial T}\bigg|_n}{\dfrac{\partial P}{\partial n}\bigg|_T} \tag{A.24.2}$$

ou

$$C_p-C_v=-T\,\frac{\dfrac{\partial s}{\partial V}\bigg|_T\dfrac{\partial P}{\partial T}\bigg|_V}{\dfrac{\partial P}{\partial V}\bigg|_T}. \tag{A.24.3}$$

L'énergie libre étant une fonction d'état, on a la relation de Maxwell

$$\frac{\partial S}{\partial V}\bigg|_T=\frac{\partial P}{\partial T}\bigg|_V. \tag{A.24.4}$$

Il s'agit donc de démontrer que

$$C_p-C_v=-\frac{T}{N}\,\frac{\left(\dfrac{\partial P}{\partial T}\bigg|_V\right)^2}{\dfrac{\partial P}{\partial V}\bigg|_T}. \tag{A.24.5}$$

Sous cette forme, l'identité (4.26) est une identité thermodynamique classique.

Bibliographie

P.M. Chaikin et 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.

J.P. Hansen et I.R. McDonald, *Theory of simple liquids*, Academic Press, Londres, 1986.

L.P. Kadanoff et 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.

25. Mouvement brownien (1) : modèle de Langevin

1. Introduction

En 1827, le botaniste R. Brown a découvert au microscope le mouvement incessant et irrégulier de petites particules de pollen en suspension dans l'eau. Il a également observé que de petites particules minérales se comportent exactement de la même manière : ceci exclut d'attribuer ce phénomène à une quelconque “force vitale”. Une particule en suspension dans un fluide est en mouvement brownien lorsque le rapport entre sa masse et la masse des molécules du fluide est grand devant l'unité. L'idée selon laquelle le mouvement de la particule brownienne est une conséquence du mouvement des molécules du fluide s'est répandue dans la seconde moitié du 19$^{\text{ème}}$ siècle.

C'est A. Einstein, qui, en 1905, a donné la première explication théorique claire de ce phénomène, vérifié directement expérimentalement[1], ce qui a permis d'établir les fondements de la théorie atomique de la matière. Cependant, un peu avant A. Einstein – et dans un tout autre contexte – L. Bachelier avait déjà obtenu la loi du mouvement brownien dans sa thèse intitulée “La théorie de la spéculation” (1900), et le mouvement brownien est couramment utilisé aujourd'hui dans les modèles de mathématiques financières. Le mouvement brownien a aussi joué un rôle important en mathématiques, puisque, historiquement, c'est pour représenter la position d'une particule brownienne qu'un processus stochastique a été construit pour la première fois, par N. Wiener, en 1923.

Les phénomènes de fluctuations mis en évidence dans le mouvement brownien sont en fait universellement répandus. Les concepts et les méthodes mis en œuvre dans l'étude du mouvement brownien ne sont pas limités à ce cas, mais sont généraux et applicables à une large classe de phénomènes physiques.

[1] On peut citer en particulier la mesure du nombre d'Avogadro par J. Perrin en 1910.

2. Modèle de Langevin

Le mouvement brownien est donc le mouvement compliqué, de type erratique, effectué par une particule "lourde"[2] immergée dans un fluide, subissant des collisions avec les molécules de ce fluide.

Les premières explications du mouvement brownien furent données, indépendamment, par A. Einstein en 1905 et par M. v. Smoluchowski en 1906. Dans ces premiers modèles, l'inertie de la particule n'était pas prise en compte. Un mode de raisonnement plus élaboré, tenant compte des effets de l'inertie, a été mis au point par P. Langevin en 1908.

2.1. Équation de Langevin

Le modèle de Langevin est un modèle phénoménologique classique, dans lequel on analyse l'effet du fluide sur la particule brownienne de la façon suivante. Raisonnant pour simplifier à une dimension, on repère la position de la particule par une abscisse x. Deux forces, caractérisant toutes les deux l'effet du fluide, agissent sur la particule de masse m : une force de frottement visqueux $-m\gamma(dx/dt)$, caractérisée par le coefficient de frottement γ, et une force fluctuante $F(t)$, qui représente les impacts incessants des molécules du fluide sur la particule brownienne. La force $F(t)$ est supposée indépendante de la vitesse de la particule : c'est pour cette dernière une force extérieure, appelée *force de Langevin*.

S'il n'y a pas de force extérieure appliquée dépendant de la position, la particule brownienne est dite "libre". C'est ce que nous supposons ici. L'équation du mouvement pour la position de la particule brownienne libre est donnée par la loi de Newton,

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = -m\gamma\frac{dx}{dt} + F(t), \tag{2.1}$$

ou encore

$$\boxed{m\frac{dv}{dt} = -m\gamma v + F(t), \qquad v = \frac{dx}{dt}.} \tag{2.2}$$

L'équation de Langevin – sous l'une ou l'autre des formes (2.1) ou (2.2) – est historiquement le premier exemple d'une équation différentielle stochastique, c'est-à-dire contenant un terme aléatoire $F(t)$. Comme $F(t)$, la solution d'une telle équation est une fonction aléatoire du temps, c'est-à-dire un processus stochastique.

Dans le problème étudié ici, la force de frottement et la force fluctuante représentent deux conséquences du même phénomène physique, les collisions de la particule brownienne avec les molécules du fluide.

[2] On entend par "lourde" une particule de masse beaucoup plus grande que celle des molécules du fluide.

2.2. Hypothèses sur la force de Langevin

Le fluide (ou bain) est supposé dans un état stationnaire[3]. En ce qui le concerne, aucun temps ne joue de rôle particulier. La force fluctuante $F(t)$ est donc une fonction aléatoire stationnaire. Par suite, la moyenne[4] à un temps de $F(t)$ ne dépend pas du temps et la moyenne à deux temps $\langle F(t)F(t')\rangle$ ne dépend que de la différence de ces deux temps.

On suppose que

$$\langle F(t)\rangle = 0. \tag{2.3}$$

Cette hypothèse est nécessaire pour qu'à l'équilibre la valeur moyenne de la vitesse de la particule soit nulle, comme ce doit être le cas en l'absence de force extérieure appliquée.

La fonction d'autocorrélation de la force aléatoire,

$$g(\tau) = \langle F(t)F(t+\tau)\rangle, \tag{2.4}$$

est une fonction paire de τ, qui décroît avec $|\tau|$ sur un temps caractéristique τ_c (temps de corrélation). On pose :

$$\int_0^\infty g(\tau)\, d\tau = D\, m^2. \tag{2.5}$$

La signification du coefficient D sera précisée par la suite. Le temps de corrélation τ_c de la force de Langevin est de l'ordre du temps de collision avec les molécules du fluide : c'est donc un temps très court. S'il est beaucoup plus court que les autres temps caractéristiques du problème, comme par exemple le temps de relaxation d'une fluctuation de vitesse, il est possible d'assimiler $g(\tau)$ à une fonction de Dirac. On écrit alors :

$$g(\tau) = 2D\, m^2\, \delta(\tau). \tag{2.6}$$

Le plus souvent, on suppose, pour fixer les idées, et aussi par commodité de calcul, que $F(t)$ est un processus aléatoire stationnaire gaussien, de fonction de corrélation $g(\tau)$. Toutes les propriétés statistiques de $F(t)$ sont alors calculables à partir de la seule donnée de $g(\tau)$. Cette hypothèse peut se justifier à partir du théorème de la limite centrale[5], si l'on tient compte du fait que $F(t)$ peut être considérée comme résultant de la superposition d'un grand nombre de fonctions aléatoires de même loi.

---

[3] Le plus souvent, on considérera que le bain est en équilibre thermodynamique.

[4] La moyenne intervenant ici est définie comme une moyenne d'ensemble sur les variables du bain.

[5] Voir le chapitre 1.

3. Réponse et relaxation

L'équation de Langevin est une équation différentielle stochastique linéaire. Cette linéarité permet, dans le cadre du modèle de Langevin, de calculer exactement les propriétés moyennes de réponse et de relaxation de la particule brownienne libre.

3.1. Réponse à une perturbation extérieure

En présence d'une force extérieure appliquée $F_{\text{ext.}}(t)$, indépendante de la position, s'ajoutant à la force aléatoire $F(t)$, l'équation du mouvement de la particule s'écrit

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = -m\gamma\frac{dx}{dt} + F(t) + F_{\text{ext.}}(t), \tag{3.1}$$

ou encore

$$m\frac{dv}{dt} = -m\gamma v + F(t) + F_{\text{ext.}}(t). \tag{3.2}$$

En moyenne, on a :

$$m\langle\frac{dv}{dt}\rangle = -m\gamma\langle v\rangle + F_{\text{ext.}}(t). \tag{3.3}$$

Lorsque la force extérieure appliquée est harmonique, $F_{\text{ext.}}(t) = \Re e(F_0\, e^{-i\omega t})$, la solution de l'équation (3.3) est

$$\langle v(t)\rangle = \Re e(\langle v_0\rangle\, e^{-i\omega t}), \tag{3.4}$$

avec

$$\langle v_0\rangle = \frac{F_0}{m}\,\frac{1}{\gamma - i\omega}. \tag{3.5}$$

Plus généralement, si $F_{\text{ext.}}(\omega)$ et $v(\omega)$ désignent les transformées de Fourier de $F_{\text{ext.}}(t)$ et de $v(t)$, on a

$$\langle v(\omega)\rangle = \mathcal{A}(\omega)F_{\text{ext.}}(\omega), \tag{3.6}$$

où $\mathcal{A}(\omega)$ est l'*admittance complexe*, donnée par

$$\mathcal{A}(\omega) = \frac{1}{m}\,\frac{1}{\gamma - i\omega}. \tag{3.7}$$

Dans le modèle de Langevin, la vitesse de la particule brownienne répond linéairement à la force extérieure appliquée. On peut associer à cette réponse un coefficient de transport : si la particule brownienne est une particule de charge q, soumise à un champ électrique statique E, elle acquiert une vitesse limite $\langle v\rangle = qE/m\gamma$. Sa mobilité est donc :

$$\mu = \frac{\langle v\rangle}{E} = \frac{q}{m\gamma}. \tag{3.8}$$

3.2. Relaxation d'une fluctuation initiale de vitesse

On suppose qu'à l'instant $t = 0$, la vitesse de la particule a une valeur bien définie, autrement dit non aléatoire,

$$v(t = 0) = v_0. \tag{3.9}$$

Il n'y a pas de force extérieure appliquée. La solution de l'équation de Langevin (2.2) pour cette condition initiale s'écrit

$$v(t) = v_0\, e^{-\gamma t} + \frac{1}{m} \int_0^t F(t')\, e^{-\gamma(t-t')}\, dt'. \tag{3.10}$$

La vitesse de la particule est une fonction aléatoire du temps, non stationnaire, dont nous allons calculer la moyenne et la variance en fonction du temps.

Comme en moyenne la force fluctuante est nulle, il vient :

$$\boxed{\langle v(t)\rangle = v_0\, e^{-\gamma t}.} \tag{3.11}$$

La vitesse moyenne s'amortit donc, avec le temps de relaxation

$$T_R = \gamma^{-1}. \tag{3.12}$$

Autrement dit, au bout d'un temps $t \gg T_R$, la fluctuation initiale de vitesse a régressé, et la particule brownienne se trouve en équilibre avec le bain.

La variance de la vitesse est définie par

$$\sigma_v^2(t) = \langle [v(t) - \langle v(t)\rangle]^2\rangle, \tag{3.13}$$

ou, de manière équivalente, par

$$\sigma_v^2(t) = \langle v^2(t)\rangle - \langle v(t)\rangle^2. \tag{3.14}$$

Il vient, en faisant appel à la définition (3.13) de $\sigma_v^2(t)$ et à l'expression (3.10) de $v(t)$,

$$\sigma_v^2(t) = \frac{1}{m^2} \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \langle F(t')F(t'')\rangle\, e^{-\gamma(t-t')}\, e^{-\gamma(t-t'')}. \tag{3.15}$$

En prenant pour la fonction d'autocorrélation de la force de Langevin l'expression simplifiée (2.6), on obtient

$$\sigma_v^2(t) = 2D \int_0^t e^{-2\gamma(t-t')}\, dt', \tag{3.16}$$

soit

$$\boxed{\sigma_v^2(t) = \frac{D}{\gamma}\,(1 - e^{-2\gamma t}).} \tag{3.17}$$

À l'instant $t = 0$, la variance de la vitesse est nulle, et la vitesse est en effet certaine. Sous l'effet de la force aléatoire, des fluctuations de vitesse apparaissent. La variance de la vitesse augmente avec le temps. Pour $t \ll T_R$, cette croissance est linéaire :

$$\sigma_v^2(t) \sim 2\,D\,t. \tag{3.18}$$

Il s'agit d'un phénomène de diffusion *dans l'espace des vitesses*. D est le *coefficient de diffusion dans l'espace des vitesses*. Pour $t \gg T_R$, la variance sature à la valeur D/γ.

3.3. Second théorème de fluctuation-dissipation

L'expression (3.17) de $\sigma_v^2(t)$ montre – en faisant appel à la définition (3.14) de cette quantité – qu'au bout d'un temps beaucoup plus long que le temps de relaxation T_R, $\langle v^2(t)\rangle$ tend vers une valeur limite D/γ indépendante de la fluctuation initiale de vitesse v_0. L'énergie moyenne de la particule, $\langle E(t)\rangle = m\langle v^2(t)\rangle/2$, tend vers la limite correspondante $mD/2\gamma$. La particule brownienne est alors en équilibre avec le bain. Si ce dernier est lui-même en équilibre thermodynamique à la température T, l'énergie moyenne de la particule prend sa valeur d'équipartition $\langle E\rangle = kT/2$. Autrement dit, si le bain est en équilibre thermodynamique à la température T, on a

$$\boxed{\gamma = \frac{m}{kT}\,D.} \tag{3.19}$$

Cette équation relie le coefficient γ qui décrit le frottement – c'est-à-dire la dissipation dans le système, au coefficient D qui décrit la diffusion dans l'espace des vitesses – c'est-à-dire les fluctuations. En utilisant la définition (2.5) de D, on peut réécrire la relation (3.19) sous la forme

$$\boxed{\gamma = \frac{1}{mkT}\int_0^\infty \langle F(t)F(t+\tau)\rangle\,d\tau.} \tag{3.20}$$

On montrera dans la suite que cette relation s'étend au cas où la fonction d'autocorrélation de la force de Langevin n'est pas une fonction de Dirac, pourvu toutefois que l'on ait $\tau_c \ll T_R$.

L'équation (3.20) relie directement le coefficient de frottement γ à la fonction d'autocorrélation de la force de Langevin. Elle est connue sous le nom de *second* *théorème de fluctuation-dissipation*[6], et traduit le fait que la force de frottement comme la force fluctuante sont toutes les deux dues aux collisions de la particule brownienne avec les molécules du fluide.

3.4. Diffusion de la particule brownienne dans l'espace

On suppose de plus qu'à l'instant $t = 0$ la position de la particule a la valeur bien définie

$$x(t = 0) = 0. \tag{3.21}$$

En intégrant l'expression (3.10) de la vitesse, on obtient, compte tenu de la condition initiale (3.21),

$$x(t) = \frac{v_0}{\gamma}\,(1 - e^{-\gamma t}) + \frac{1}{m}\int_0^t dt' \int_0^{t'} F(t'')\, e^{-\gamma(t'-t'')}\, dt''. \tag{3.22}$$

La position de la particule est elle aussi une fonction aléatoire du temps, non stationnaire, dont nous allons calculer la moyenne et la variance en fonction du temps.

La valeur moyenne de la position évolue de la façon suivante :

$$\langle x(t)\rangle = \frac{v_0}{\gamma}\,(1 - e^{-\gamma t}). \tag{3.23}$$

Pour obtenir la variance de la position, $\sigma_x^2(t)$, on peut par exemple calculer tout d'abord sa dérivée par rapport au temps,

$$\frac{d\sigma_x^2(t)}{dt} = 2\langle [x(t) - \langle x(t)\rangle][v(t) - \langle v(t)\rangle]\rangle. \tag{3.24}$$

On a :

$$\frac{d\sigma_x^2(t)}{dt} = \frac{2}{m^2}\int_0^t dt'' \int_0^{t''} dt''' e^{-\gamma(t''-t''')} \int_0^t dt' e^{-\gamma(t-t')}\, \langle F(t''')F(t')\rangle. \tag{3.25}$$

En prenant pour la fonction de corrélation de la force aléatoire l'expression simplifiée (2.6), il vient

$$\frac{d\sigma_x^2(t)}{dt} = \frac{2D}{\gamma^2}\,(1 - e^{-\gamma t})^2. \tag{3.26}$$

Comme la position initiale de la particule a une valeur bien définie, $\sigma_x^2(t = 0) = 0$, et, par suite, on a :

$$\sigma_x^2(t) = \frac{2D}{\gamma^2}\,\big(t + 2\frac{e^{-\gamma t} - 1}{\gamma} - \frac{e^{-2\gamma t} - 1}{2\gamma}\big). \tag{3.27}$$

[6] Cette terminologie est due à R. Kubo.

À partir de sa valeur initiale nulle, la variance de la position croît, d'abord comme t^3 pour $t \ll T_R$. Pour $t \gg T_R$, elle croît comme $2Dt/\gamma^2$. Il en est de même de $\langle x^2(t)\rangle$. Ce comportement est typique d'un processus de diffusion. Le coefficient de diffusion correspondant, dit *coefficient de diffusion spatial*, est

$$D_x = \frac{D}{\gamma^2}. \tag{3.28}$$

3.5. Équation de Langevin dans la limite visqueuse

La limite diffusive correspond aux premières théories du mouvement brownien, proposées par A. Einstein en 1905 et M. v. Smoluchowsi en 1906. Dans ces théories l'on ne s'intéresse qu'à la position de la particule sur une échelle de temps assez grande, et pas à sa vitesse. On peut obtenir directement ce comportement de diffusion si l'on néglige le terme d'inertie dans l'équation du mouvement (2.1). Celle-ci s'écrit alors sous la forme approchée

$$\boxed{m\gamma\frac{dx}{dt} = F(t),} \tag{3.29}$$

dite équation du mouvement brownien dans la *limite visqueuse*. Cette description simplifiée du mouvement brownien sur une échelle de temps assez grande correspond bien aux observations de Jean Perrin.

L'équation (3.29) s'intègre immédiatement, ce qui donne, avec la condition initiale (3.21),

$$x(t) = \frac{1}{m\gamma}\int_0^t F(t')\,dt'. \tag{3.30}$$

En prenant pour la fonction de corrélation de la force aléatoire l'expression (2.6), on obtient, quel que soit t,

$$\langle x^2(t)\rangle = 2\,D_x\,t, \qquad D_x = \frac{D}{\gamma^2} \tag{3.31}$$

Le comportement est diffusif à tout temps.

3.6. Relation d'Einstein

En utilisant les formules (3.8) et (3.28), on obtient une relation entre la mobilité et le coefficient de diffusion spatial :

$$\frac{\mu}{D_x} = \frac{q\gamma}{mD}. \tag{3.32}$$

Compte tenu du second théorème de fluctuation-dissipation sous sa forme (3.19), l'équation ci-dessus peut se réécrire

$$\boxed{\frac{\mu}{D_x} = \frac{q}{kT}.} \tag{3.33}$$

C'est la relation d'Einstein entre la mobilité μ, reliée à la dissipation, et le coefficient de diffusion spatial D_x, relié aux fluctuations. C'est une forme du *premier théorème de fluctuation-dissipation*, qui sera établi plus loin de manière plus générale.

La relation d'Einstein entre coefficient de diffusion spatial et mobilité s'obtient aussi de la manière directe suivante. Dans un système fermé de particules chargées de densité $n(x)$, la densité de courant de conduction est $J_{\text{cond.}} = nq\langle v\rangle$, et la densité de courant de diffusion (chargé) est $J_{\text{diff.}} = -qD\,\frac{\partial n}{\partial x}$. Lorsqu'un champ électrique statique et uniforme E est appliqué, choisi de manière à ce que courant de conduction et courant de diffusion se compensent, la densité de particules au point x vérifie

$$n(x) = n(0)\, e^{\langle v\rangle x/D}. \tag{3.34}$$

Le système est alors à l'équilibre. On a donc aussi

$$n(x) = n(0)\, e^{qEx/kT}. \tag{3.35}$$

En identifiant les expressions (3.34) et (3.35) de $n(x)$, et compte tenu de la définition de la mobilité, on obtient la relation d'Einstein (3.33).

4. Fluctuations de vitesse à l'équilibre

On s'intéresse ici à la dynamique des fluctuations de vitesse lorsque la particule brownienne est en équilibre avec le bain. On suppose, comme précédemment, que le bain est en équilibre thermodynamique à la température T. Comme, dans l'état d'équilibre, $\langle v(t)\rangle = 0$, on a, en posant $\delta v(t) = v(t) - \langle v(t)\rangle$,

$$\langle \delta v(t)\delta v(t')\rangle = \langle v(t)v(t')\rangle. \tag{4.1}$$

Les fonctions d'autocorrélation de la vitesse et de la fluctuation de vitesse sont identiques.

Pour obtenir l'évolution de la vitesse $v(t)$ lorsque la particule brownienne est à l'équilibre, on commence par écrire la solution de l'équation de Langevin pour une fluctuation initiale de vitesse donnée. Pour une fluctuation initiale v_0 ayant lieu à un instant t_0, la vitesse à l'instant t s'écrit[7]

$$v(t) = v_0\, e^{-\gamma(t-t_0)} + \frac{1}{m}\int_{t_0}^{t} F(t')\, e^{-\gamma(t-t')}\, dt'. \tag{4.2}$$

[7] L'équation (4.2) est la généralisation de l'équation (3.10) pour un instant initial t_0 quelconque.

Si l'instant initial t_0 est reporté à $-\infty$, la particule brownienne est, à l'instant t, en équilibre avec le bain, et sa vitesse est

$$v(t) = \frac{1}{m} \int_{-\infty}^{t} F(t')\, e^{-\gamma(t-t')}\, dt'. \tag{4.3}$$

La valeur de la fluctuation initiale de vitesse est alors 'oubliée" : la vitesse de la particule brownienne à l'équilibre est un processus aléatoire stationnaire.

4.1. Fonction de corrélation entre la force de Langevin et la vitesse

À partir de l'équation (4.3), on calcule la fonction de corrélation $\langle v(t)F(t')\rangle$:

$$\langle v(t)F(t')\rangle = \frac{1}{m} \int_{-\infty}^{t} \langle F(t'')F(t')\rangle\, e^{-\gamma(t-t'')}\, dt''. \tag{4.4}$$

Si l'on prend pour fonction d'autocorrélation de la force de Langevin l'expression simplifiée (2.6), il vient

$$\langle v(t)F(t')\rangle = 2D\,m \int_{-\infty}^{t} \delta(t'-t'')\, e^{-\gamma(t-t'')}\, dt'', \tag{4.5}$$

d'où l'on déduit

$$\langle v(t)F(t')\rangle = \begin{cases} 2D\,m\,e^{-\gamma(t-t')}, & t' < t, \\ 0, & t' > t. \end{cases} \tag{4.6}$$

La vitesse de la particule brownienne à l'instant t n'est pas corrélée avec la force de Langevin à un instant t' postérieur à t.

En réalité, le temps de corrélation τ_c de la force de Langevin n'est pas nul et le résultat (4.6) n'est correct que pour $|t-t'| \gg \tau_c$. L'existence d'un temps de corrélation non nul adoucit la singularité de l'expression (4.6) : $\langle v(t)F(t')\rangle$ passe continûment de $2D\,m$ à 0, sur un intervalle de temps de l'ordre de τ_c. L'allure à τ_c fini de la courbe représentant la fonction de corrélation $\langle v(t)F(t')\rangle$ en fonction de t', t étant fixé, est donnée sur la Fig. 1.

Fig. 1. Fonction de corrélation entre la force de Langevin et la vitesse à τ_c fini

4.2. Fonction d'autocorrélation de la vitesse

Supposons pour fixer les idées $t \geq t'$. On peut écrire, en utilisant l'expression (4.3) de $v(t)$,

$$\langle v(t)v(t')\rangle = \frac{1}{m}\int_{-\infty}^{t} \langle F(t'')v(t')\rangle \, e^{-\gamma(t-t'')} \, dt''. \tag{4.7}$$

Si, en première approximation, on néglige le temps de corrélation de la force de Langevin, il vient, en tenant compte de l'expression (4.6) de la fonction de corrélation entre la force de Langevin et la vitesse,

$$\langle v(t)v(t')\rangle = \frac{D}{\gamma}\, e^{-\gamma(t-t')}, \qquad t \geq t', \tag{4.8}$$

soit la fonction d'autocorrélation de la vitesse étant paire,

$$\boxed{\langle v(t)v(t')\rangle = \frac{D}{\gamma}\, e^{-\gamma|t-t'|}.} \tag{4.9}$$

La fonction d'autocorrélation $\langle v(t)v(t')\rangle$ de la vitesse de la particule brownienne en équilibre avec le bain décroît exponentiellement lorsque $|t-t'| \to \infty$, avec une constante de temps $T_R = \gamma^{-1}$. Négliger τ_c conduit donc à une fonction d'autocorrélation de la vitesse en “toile de tente”.

Cette singularité s'adoucit cependant lorsque l'on tient compte du fait que τ_c est en réalité fini. On peut montrer qu'alors le départ de la fonction d'autocorrélation de la vitesse est parabolique (Fig. 2)[8].

Fig. 2. Fonction d'autocorrélation de la vitesse à τ_c fini

[8] Nous établirons plus loin cette propriété (voir la formule (5.19)).

4.3. Théorème de régression classique

A la limite $\tau_c \to 0$, l'évolution pour $t \geq t'$ de la valeur moyenne à deux temps $\langle v(t)v(t')\rangle$ est donc décrite par l'équation différentielle

$$\frac{d}{dt}\langle v(t)v(t')\rangle = -\gamma\langle v(t)v(t')\rangle, \qquad t \geq t'. \tag{4.10}$$

Il s'agit de l'évolution d'une valeur moyenne à l'équilibre. L'équation (4.10) a la même forme que l'équation différentielle décrivant l'évolution de la valeur moyenne hors d'équilibre de la vitesse au cours de la relaxation d'une fluctuation initiale :

$$\frac{d}{dt}\langle v(t)\rangle = -\gamma\langle v(t)\rangle. \tag{4.11}$$

Ce résultat, qui permet de calculer simplement la régression des fluctuations de vitesse à partir d'un résultat sur la moyenne à un temps, est appelé *théorème de régression* classique. Dans l'équation (4.10) la moyenne – à l'équilibre – a le sens d'une moyenne d'ensemble portant à la fois sur les variables du bain et sur celles de la particule en équilibre avec le bain, tandis que dans l'équation (4.11) la moyenne – hors d'équilibre – est une moyenne d'ensemble sur les variables du bain.

4.4. Premier théorème de fluctuation-dissipation

D'après la formule (4.9), on a, à l'équilibre,

$$\langle v(t)v(0)\rangle = \langle v^2(0)\rangle\, e^{-\gamma|t|}. \tag{4.12}$$

Les instants 0 et t sont deux instants où l'équilibre thermodynamique est réalisé. Comme, à l'équilibre thermodynamique, $\langle v^2\rangle = kT/m$, on a :

$$\langle v(t)v(0)\rangle = \frac{kT}{m}\, e^{-\gamma|t|}. \tag{4.13}$$

Par transformation de Fourier-Laplace, il vient

$$\int_0^\infty \langle v(t)v(0)\rangle\, e^{i\omega t}\, dt = \frac{kT}{m}\,\frac{1}{\gamma - i\omega} = kT\mathcal{A}(\omega). \tag{4.14}$$

On a donc la relation

$$\boxed{\mathcal{A}(\omega) = \frac{1}{kT}\int_0^\infty \langle v(t)v(0)\rangle\, e^{i\omega t}\, dt} \tag{4.15}$$

entre l'admittance complexe $\mathcal{A}(\omega)$, qui décrit la réponse à une perturbation extérieure harmonique, et la fonction d'autocorrélation de la vitesse dans l'état d'équilibre. Cette relation importante est connue sous le nom de *premier théorème de fluctuation-dissipation*[9]. On aurait pu l'obtenir également en appliquant la théorie de la réponse linéaire au système isolé constitué par la particule brownienne couplée avec le bain.

[9] Voir la note 6.

5. Analyse harmonique du modèle de Langevin

L'équation de Langevin du mouvement brownien est une équation différentielle stochastique linéaire. Une méthode standard pour résoudre ce type d'équation est l'analyse harmonique, qui s'applique aux processus aléatoires stationnaires. La force fluctuante $F(t)$ est, par hypothèse, un tel processus. Il en est de même de la vitesse $v(t)$ de la particule, à condition toutefois que celle-ci se trouve en contact avec le bain depuis un temps suffisamment long pour que toute fluctuation initiale éventuelle de vitesse ait régressé.

Nous nous proposons de reprendre par cette méthode l'étude des fluctuations de vitesse à l'équilibre. Il est ainsi possible, plus facilement que par l'étude temporelle directe, de traiter le cas d'un temps τ_c fini. Nous supposerons dans ce qui suit que le bain est en équilibre thermodynamique à la température T.

5.1. Relation entre les densités spectrales de la force fluctuante et de la vitesse de la particule brownienne

On développe la force aléatoire, périodisée avec une période $\mathcal{T}$, en série de Fourier :

$$F(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} F_n\, e^{-i\omega_n t}, \qquad \omega_n = \frac{2\pi n}{\mathcal{T}}, \qquad n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots . \tag{5.1}$$

On développe de même la vitesse de la particule, périodisée elle aussi avec la période $\mathcal{T}$, en série de Fourier :

$$v(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} v_n\, e^{-i\omega_n t}. \tag{5.2}$$

Clairement, la période $\mathcal{T}$ choisie doit être grande devant les temps caractéristiques d'évolution de la force de Langevin comme de la vitesse, ce qui signifie en pratique $\mathcal{T} \gg T_R$.

L'équation de Langevin (2.2) conduit à la relation suivante entre les coefficients de Fourier de $F(t)$ et de $v(t)$:

$$v_n = \frac{1}{m} \frac{1}{\gamma - i\omega_n} F_n. \tag{5.3}$$

À la limite $\mathcal{T} \to \infty$, la fréquence devient une variable continue, et F_n et v_n deviennent des fonctions continues de ω, notées respectivement $F(\omega)$ et $v(\omega)$, et reliées par

$$v(\omega) = \frac{1}{m} \frac{1}{\gamma - i\omega} F(\omega). \tag{5.4}$$

La *densité spectrale* $S_F(\omega)$ de la force aléatoire, définie par[10]

$$S_F(\omega) = \lim_{\mathcal{T}\to\infty} \frac{\mathcal{T}}{2\pi} \langle |F(\omega)|^2 \rangle, \tag{5.5}$$

et la densité spectrale $S_v(\omega)$ de la vitesse, définie de manière analogue, sont reliées par

$$S_v(\omega) = \frac{1}{m^2} \frac{1}{\gamma^2 + \omega^2} S_F(\omega). \tag{5.6}$$

La densité spectrale de la vitesse est donc le produit d'une lorentzienne de largeur γ par la densité spectrale de la force aléatoire.

D'après le théorème de Wiener-Khintchine, densité spectrale et fonction d'autocorrélation d'un processus aléatoire stationnaire sont transformées de Fourier l'une de l'autre. La fonction d'autocorrélation $g(\tau)$ de la force aléatoire étant une fonction très "piquée" autour de $\tau = 0$ et de largeur τ_c, la densité spectrale correspondante $S_F(\omega)$ est une fonction très large, de largeur de l'ordre de τ_c^{-1}.

5.2. Fonction d'autocorrélation de la vitesse : cas du bruit blanc

Supposons dans un premier temps que la densité spectrale de la force aléatoire est indépendante de la fréquence :

$$S_F(\omega) = S_F. \tag{5.7}$$

Un tel bruit est dit *blanc*. D'après le théorème de Wiener-Khintchine, la fonction d'autocorrélation de la force aléatoire est dans ce cas une fonction delta :

$$g(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} S_F \, e^{-i\omega\tau} \, d\omega = 2\pi \, S_F \, \delta(\tau). \tag{5.8}$$

Le temps de corrélation est nul. Supposer que le bruit est blanc revient à négliger le temps de corrélation de la force de Langevin. La formule (5.8) est de la forme (2.6), avec

$$S_F = \frac{D\, m^2}{\pi}. \tag{5.9}$$

On peut alors, à partir de l'équation (5.6), et en utilisant une nouvelle fois le théorème de Wiener-Khintchine, trouver la fonction d'autocorrélation de la vitesse de la particule brownienne en équilibre avec le bain,

$$\langle v(t)v(0)\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{m^2} \frac{1}{\gamma^2 + \omega^2} S_F \, e^{-i\omega t} \, d\omega, \tag{5.10}$$

[10] Voir le chapitre 2.

expression d'où l'on déduit

$$\boxed{\langle v(t)v(0)\rangle = \frac{S_F\pi}{m^2\gamma}\, e^{-\gamma|t|}.} \tag{5.11}$$

Le bain étant supposé en équilibre thermodynamique à la température T, on a $\langle v^2(0)\rangle = kT/m$, ce qui donne

$$\gamma = \frac{1}{mkT}\, \pi\, S_F. \tag{5.12}$$

Comme

$$S_F = S_F(\omega = 0) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} g(\tau)\, d\tau, \tag{5.13}$$

on déduit de la formule (5.12) la relation

$$\gamma = \frac{1}{2mkT} \int_{-\infty}^{\infty} g(\tau)\, d\tau. \tag{5.14}$$

La fonction d'autocorrélation de $F(t)$ étant paire, ce résultat n'est autre que le second théorème de fluctuation-dissipation (formules (3.19) et (3.20)).

5.3. Généralisation à un bruit coloré

Le temps de corrélation τ_c étant en réalité fini, la densité spectrale de la force aléatoire n'est pas une constante, mais une fonction très large, de largeur de l'ordre de τ_c^{-1}. Un tel bruit est dit “coloré”.

Prenons par exemple pour $S_F(\omega)$ une lorentzienne de largeur $\omega_c = \tau_c^{-1}$:

$$S_F(\omega) = S_F\, \frac{\omega_c^2}{\omega_c^2 + \omega^2}. \tag{5.15}$$

Ceci revient à choisir pour fonction d'autocorrélation de la force de Langevin

$$g(\tau) = S_F \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\omega_c^2}{\omega_c^2 + \omega^2}\, e^{-i\omega\tau}\, d\omega = \pi\, \omega_c\, S_F\, e^{-\omega_c|\tau|}, \tag{5.16}$$

expression qui peut se justifier à partir de certains modèles microscopiques de l'interaction de la particule brownienne avec le bain. Il en résulte que $S_v(\omega)$ est de la forme

$$S_v(\omega) = \frac{1}{m^2}\, \frac{1}{\gamma^2 + \omega^2}\, S_F\, \frac{\omega_c^2}{\omega_c^2 + \omega^2}. \tag{5.17}$$

On peut de nouveau utiliser le théorème de Wiener-Khintchine pour calculer la fonction d'autocorrélation de la vitesse. On écrit ainsi

$$\langle v(t)v(0)\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{m^2}\,\frac{1}{\gamma^2+\omega^2}\,S_F\,\frac{\omega_c^2}{\omega_c^2+\omega^2}\,e^{-i\omega t}\,d\omega, \tag{5.18}$$

expression d'où l'on déduit, après intégration,

$$\langle v(t)v(0)\rangle = \frac{\pi}{m^2\gamma}\,S_F\,\frac{\omega_c^2}{\omega_c^2-\gamma^2}\,\big(e^{-\gamma|t|} - \frac{\gamma}{\omega_c}\,e^{-\omega_c|t|}\big). \tag{5.19}$$

La fonction d'autocorrélation de la vitesse (formule (5.19)) se comporte de manière parabolique pour $|t| \ll \tau_c$ (Fig. 2) : la singularité qui apparaît lorsque l'on néglige τ_c a effectivement disparu .

Notons enfin que, même lorsque le bruit n'est pas blanc, le second théorème de fluctuation-dissipation s'écrit encore sous la forme (5.14) (ou (3.20)). Comme le montre la formule (5.19), on a en effet dans ce cas, pour $t = 0$,

$$\langle v^2(0)\rangle = \frac{\pi}{m^2\gamma}\,S_F\,\frac{\omega_c}{\omega_c+\gamma}, \tag{5.20}$$

expression qui se réduit à $\pi S_F/m^2\gamma$ lorsque $\gamma \ll \omega_c$ ($\tau_c \ll T_R$). Cette quantité s'identifie donc à $\langle v^2(0)\rangle = kT/m$, ce qui démontre la validité des relations (3.20) (et (5.14)) même lorsque la fonction d'autocorrélation de la force de Langevin n'est pas assimilée à une fonction de Dirac, pourvu que l'on ait $\tau_c \ll T_R$.

6. Échelles de temps

Dans le cadre du modèle de Langevin, deux constantes de temps interviennent dans la dynamique de la particule brownienne libre, l'une très courte, de l'ordre du temps de corrélation de la force aléatoire (ou temps de collision) τ_c, l'autre beaucoup plus longue, égale au temps de relaxation $T_R = \gamma^{-1}$ de la vitesse moyenne de la particule. Pour que les fluctuations de vitesse régressent, c'est-à-dire décroissent sensiblement, un temps au moins de l'ordre de T_R est nécessaire. La vitesse est donc considérée comme une variable *lente*, tandis que la force aléatoire est une variable *rapide*.

Cette séparation des échelles de temps,

$$\boxed{\tau_c \ll T_R,} \tag{6.1}$$

cruciale dans le modèle de Langevin, se produit effectivement lorsque la particule brownienne est beaucoup plus lourde que les molécules du bain.

Bibliographie

L. Bachelier, *Théorie de la spéculation*, Thèse publiée dans les Annales Scientifiques de l'École Normale Supérieure **17**, 21 (1900), rééditée aux Éditions Jacques Gabay, Paris, 1995.

P.M. Chaikin et T.C. Lubensky, *Principles of condensed matter physics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.

C. Cohen-Tannoudji, *Cours du Collège de France*, non publié, 1977–1978.

C.W. Gardiner, *Handbook of stochastic methods*, Seconde édition, Springer-Verlag, Berlin, 1985.

N.G. van Kampen, *Stochastic processes in physics and chemistry*, Seconde édition, North-Holland, Amsterdam, 1992.

R. Kubo, *The fluctuation-dissipation theorem*, Rep. Prog. Phys. **29**, 255 (1966).

R. Kubo, M. Toda et N. Hashitsume, *Statistical physics II : nonequilibrium statistical mechanics*, Seconde édition, Springer-Verlag, Berlin, 1991.

P. Nozières, *Cours du Collège de France*, non publié, 1993–1994.

J. Perrin, *Les atomes*, 1913, texte réédité dans la collection Champs, Flammarion, Paris, 1991.

F. Reif, *Fundamentals of statistical and thermal physics*, McGraw Hill, Singapour, 1965.

G.E. Uhlenbeck et L.S. Ornstein, *On the theory of the Brownian motion*, Phys. Rev. **36**, 823 (1930) ; reproduit dans *Selected papers on noise and stochastic processes* (éditeur N. Wax), Dover Publications, New York, 1954.

26. Mouvement brownien (2) : équation de Fokker-Planck

1. Processus de Markov

Comme nous l'avons vu au chapitre 2, pour caractériser complètement un processus stochastique $X(t)$, il est en principe nécessaire de connaître toutes les densités de probabilité conjointes $p_n(x_1, t_1; x_2, t_2; \ldots; x_n, t_n)$. Toutefois, certains processus stochastiques peuvent être décrits plus simplement. C'est en particulier le cas des *processus de Markov*, qui interviennent dans l'étude du mouvement brownien.

1.1. Probabilité conditionnelle élémentaire

De manière générale, chaque probabilité conjointe[1] $p_n(x_1, t_1; x_2, t_2; \ldots; x_n, t_n)$ peut s'exprimer en fonction de $p_1(x_1, t_1)$ et des *probabilités conditionnelles* $p_{1|1}(x_2, t_2|x_1, t_1)$, …, $p_{1|n-1}(x_n, t_n|x_1, t_1; x_2, t_2; \ldots; x_{n-1}, t_{n-1})$:

$$p_n(x_1, t_1; x_2, t_2; \ldots; x_n, t_n) = \\ p_1(x_1, t_1)\, p_{1|1}(x_2, t_2|x_1, t_1) \ldots p_{1|n-1}(x_n, t_n|x_1, t_1; x_2, t_2; \ldots; x_{n-1}, t_{n-1}). \tag{1.1}$$

Par définition, un processus stochastique est un *processus de Markov* si, pour des instants quelconques $t_1 < t_2 < \ldots < t_n$, et pour tout n,

$$p_{1|n-1}(x_n, t_n|x_1, t_1; x_2, t_2; \ldots; x_{n-1}, t_{n-1}) = p_{1|1}(x_n, t_n|x_{n-1}, t_{n-1}). \tag{1.2}$$

Une fois arrivé en x_{n-1} à l'instant t_{n-1}, après être passé par x_1 à t_1, x_2 à t_2, …, x_{n-1} à t_{n-1}, un processus de Markov évolue ensuite d'une manière qui ne dépend que de x_{n-1}. Autrement dit, l'évolution d'un processus markovien à partir d'un instant donné ne dépend que de l'état du processus à cet instant et non de son histoire antérieure.

La quantité centrale pour la description d'un processus de Markov est donc la probabilité conditionnelle $p_{1|1}(x', t'|x, t)$, c'est-à-dire la probabilité pour que le

[1] Les densités de probabilité sont appelées ici simplement *probabilités* par commodité.

processus prenne la valeur x' à l'instant t', compte tenu de ce que sa valeur à l'instant t était x. Pour un processus de Markov, l'équation (1.1) s'écrit en effet :

$$p_n(x_1, t_1; x_2, t_2; \ldots; x_n, t_n) = p_1(x_1, t_1) p_{1|1}(x_2, t_2|x_1, t_1) \ldots p_{1|1}(x_n, t_n|x_{n-1}, t_{n-1}). \tag{1.3}$$

Toutes les probabilités conjointes sont donc déterminées si l'on connaît la probabilité p_1 et la probabilité conditionnelle $p_{1|1}$, dite *probabilité conditionnelle élémentaire* ou *probabilité de transition*.

Si le processus de Markov considéré est stationnaire, la probabilité p_1 ne dépend pas du temps. On peut alors considérer qu'elle représente la distribution d'équilibre que l'on atteint au bout d'un temps τ suffisamment long, quel que soit l'état x_0 d'où l'on parte. Dans ce cas, on a

$$p_1(x) = \lim_{\tau\to\infty} p_{1|1}(x, \tau|x_0). \tag{1.4}$$

Le processus de Markov est alors entièrement défini par la donnée de la probabilité de transition.

1.2. Équation de Chapman-Kolmogorov

On a, de manière générale, l'identité

$$p_{1|1}(x_3, t_3|x_1, t_1) = \int p_{1|1}(x_2, t_2|x_1, t_1)\, p_{1|2}(x_3, t_3|x_1, t_1; x_2, t_2)\, dx_2. \tag{1.5}$$

Pour un processus de Markov, compte tenu de l'équation (1.2), cette identité s'écrit simplement

$$\boxed{p_{1|1}(x_3, t_3|x_1, t_1) = \int p_{1|1}(x_2, t_2|x_1, t_1)\, p_{1|1}(x_3, t_3|x_2, t_2)\, dx_2.} \tag{1.6}$$

Cette équation, qui exprime une contrainte à laquelle doit satisfaire la probabilité de transition d'un processus de Markov, est connue sous le nom d'*équation de Chapman-Kolmogorov*. Elle est appelée parfois aussi – dans le contexte du mouvement brownien – *équation de Smoluchowski*. C'est une équation fonctionnelle non linéaire relativement complexe, qui possède beaucoup de solutions.

1.3. Établissement d'une équation d'évolution à partir de l'équation de Chapman-Kolmogorov

Supposons qu'à l'instant initial, noté t_0, on possède sur le système une certaine information, caractérisée par une fonction de distribution $f(x_0, t_0)$. Si à l'instant t_0, le système n'est pas à l'équilibre, $f(x_0, t_0)$ n'est pas la distribution d'équilibre. On a, à l'instant t,

$$f(x, t) = \int p_{1|1}(x, t|x_0, t_0)\, f(x_0, t_0)\, dx_0, \tag{1.7}$$

et, de même, à l'instant $t + \Delta t$,

$$f(x, t + \Delta t) = \int p_{1|1}(x, t + \Delta t | x_0, t_0)\, f(x_0, t_0)\, dx_0. \tag{1.8}$$

On cherche à relier directement $f(x, t+\Delta t)$ et $f(x, t)$, sans passer par l'intermédiaire de la distribution initiale. Comme le processus est un processus de Markov, la probabilité de transition $p_{1|1}$ vérifie l'équation de Chapman-Kolmogorov (1.6), soit

$$p_{1|1}(x, t + \Delta t | x_0, t_0) = \int p_{1|1}(x', t | x_0, t_0)\, p_{1|1}(x, t + \Delta t | x', t)\, dx'. \tag{1.9}$$

En reportant cette relation dans l'expression (1.8) de $f(x, t + \Delta t)$, on obtient

$$f(x, t + \Delta t) = \iint p_{1|1}(x', t | x_0, t_0)\, p_{1|1}(x, t + \Delta t | x', t)\, f(x_0, t_0)\, dx'\, dx_0, \tag{1.10}$$

soit, en utilisant l'équation (1.7),

$$f(x, t + \Delta t) = \int f(x', t)\, p_{1|1}(x, t + \Delta t | x', t)\, dx'. \tag{1.11}$$

Il est ainsi possible, dans le cas d'un processus de Markov, de relier directement $f(x, t + \Delta t)$ et $f(x, t)$, sans faire intervenir la distribution initiale.

Si le processus aléatoire $X(t)$ est stationnaire, la probabilité de transition $p_{1|1}(x, t+\Delta t|x', t)$ ne dépend pas séparément de $t+\Delta t$ et de t, mais seulement de la différence de ces deux temps, et l'on peut réécrire l'équation d'évolution (1.11) sous la forme

$$\boxed{f(x, t + \Delta t) = \int f(x', t)\, p_{1|1}(x, \Delta t | x')\, dx'.} \tag{1.12}$$

2. La vitesse de la particule brownienne comme processus de Markov

Revenons au modèle de Langevin du mouvement brownien, afin de déterminer l'évolution au cours du temps de la *fonction de distribution des vitesses* de la particule brownienne libre.

Par définition, cette quantité, notée $f(v, t)$, est la densité de probabilité pour qu'à l'instant t la vitesse de la particule soit comprise entre v et $v+dv$. La fonction de distribution des vitesses donne accès, à chaque instant t, à des quantités telles que la vitesse moyenne de la particule ou la variance de la vitesse, ainsi qu'à des moments de la vitesse d'ordre plus élevé. Une des questions que l'on peut se poser est de déterminer la fonction de distribution des vitesses à l'instant t, la vitesse initiale de la particule à l'instant $t = 0$ étant connue – donc non aléatoire – et valant par exemple v_0, autrement dit, pour une distribution initiale

$$f(v_0, t = 0) = \delta(v - v_0). \tag{2.1}$$

La vitesse de la particule brownienne obéit à l'équation de Langevin, rappelée ci-dessous :

$$m\frac{dv}{dt} = -m\gamma v + F(t). \tag{2.2}$$

Dans le cas où la fonction d'autocorrélation de la force aléatoire est une fonction de Dirac, la force aléatoire $F(t)$ n'a aucune "mémoire" des instants antérieurs à t ($\langle F(t)v(t')\rangle = 0$ si $t > t'$). Alors, comme l'équation différentielle (2.2) est du premier ordre, l'évolution de la vitesse à partir de l'instant t ne dépend que de la valeur de la vitesse à cet instant, et non de sa valeur aux instants antérieurs. La vitesse $v(t)$ de la particule brownienne est donc, dans ce cas, un processus de Markov. Cette propriété reste encore approximativement vraie lorsque l'on prend en compte le temps de corrélation fini τ_c de la force aléatoire, pourvu toutefois que celui-ci soit beaucoup plus petit que le temps caractéristique γ^{-1} des fluctuations moyennes de vitesse, autrement dit pourvu que l'on ait séparation stricte des échelles de temps τ_c et $T_R = \gamma^{-1}$.

La fonction de distribution des vitesses $f(v, t)$ obéit alors, pour un intervalle de temps $\Delta t \gg \tau_c$, à l'équation (1.12), réécrite ci-dessous avec les notations appropriées :

$$\boxed{f(v, t + \Delta t) = \int f(v', t)\, p_{1|1}(v, \Delta t|v')\, dv'.} \tag{2.3}$$

Il est possible, sous certaines conditions, de déduire de l'équation (2.3) pour $f(v, t)$ une équation aux dérivées partielles, l'*équation de Fokker-Planck*, plus simple à manipuler que l'équation (2.3). C'est l'objet du *développement de Kramers-Moyal*.

3. Développement de Kramers-Moyal

Le mouvement de la particule brownienne est en fait le résultat de l'agitation continue des molécules du bain. Les chocs de ces molécules modifient un peu la vitesse de la particule brownienne, mais, celle-ci ayant une masse beaucoup plus grande que celle de ces dernières, les transferts de quantité de mouvement restent faibles par rapport à la quantité de mouvement de la particule.

Il est intéressant de tenir compte dans la probabilité de transition $p_{1|1}(v, \Delta t|v')$ du fait que les variations $w = v - v'$ restent petites par rapport à v. On peut bien sûr considérer que la probabilité de transition $p_{1|1}(v, \Delta t|v')$ est une fonction

$p_{1|1}(w, v-w, \Delta t)$ de la variation de vitesse w, et de la vitesse initiale $v' = v - w$. On réécrit alors l'équation d'évolution (2.3) sous la forme

$$f(v, t+\Delta t) = \int f(v-w, t)\, p_{1|1}(w, v-w, \Delta t)\, dw, \tag{3.1}$$

où $p_{1|1}(w, v-w, \Delta t)$ représente la distribution conditionnelle de la variation de vitesse w, la vitesse $v' = v - w$ étant fixée.

3.1. Probabilité de transition $\boldsymbol{p_{1|1}(w, v, \Delta t)}$

Pour simplifier l'écriture, nous notons dans ce paragraphe v (et non v') le second argument, supposé fixé, de la probabilité conditionnelle $p_{1|1}$. Pour $\Delta t \ll \gamma^{-1}$, la probabilité de transition $p_{1|1}(w, v, \Delta t)$ se déduit de l'équation de Langevin intégrée sur un intervalle de temps Δt,

$$w = -\gamma v \Delta t + \frac{1}{m} \int_t^{t+\Delta t} F(t')\, dt'. \tag{3.2}$$

Quelle que soit la distribution de la force aléatoire $F(t)$, la probabilité de transition $p_{1|1}(w, v, \Delta t)$ est une fonction gaussienne de w pour $\Delta t \gg \tau_c$. Cette propriété vient du fait que, pendant le temps Δt, la particule subit un grand nombre de chocs de la part des molécules du bain, et que le théorème de la limite centrale est applicable.

• Le premier moment de w,

$$\langle w \rangle = \int w\, p_{1|1}(w, v, \Delta t)\, dw, \tag{3.3}$$

est la variation moyenne[2] de la vitesse pendant le temps Δt. La force de Langevin étant nulle en moyenne, il vient, d'après l'équation de Langevin intégrée (3.2),

$$\langle w \rangle \sim -\gamma v \Delta t. \tag{3.4}$$

Le premier moment de w est proportionnel à Δt.

• Le second moment de w,

$$\langle w^2 \rangle = \int w^2\, p_{1|1}(w, v, \Delta t)\, dw, \tag{3.5}$$

peut s'obtenir en élevant au carré les deux membres de l'équation de Langevin intégrée (3.2), et en prenant la moyenne de l'équation obtenue. On a :

$$w^2 = \gamma^2 v^2 (\Delta t)^2 - \frac{2}{m} \gamma v \Delta t \int_t^{t+\Delta t} F(t')\, dt' + \frac{1}{m^2} \int_t^{t+\Delta t} dt' \int_t^{t+\Delta t} dt''\, F(t') F(t''). \tag{3.6}$$

[2] La moyenne définie ici est équivalente à la moyenne d'ensemble sur les variables du bain.

La fonction d'autocorrélation de la force aléatoire, $\langle F(t')F(t'')\rangle = g(t' - t'')$, décroît sur un temps de l'ordre de τ_c. Pour $\Delta t \gg \tau_c$, on peut prendre l'expression approchée $g(\tau) = 2D\, m^2 \delta(\tau)$. On obtient alors, au premier ordre en Δt,

$$\langle w^2 \rangle \sim 2D\Delta t. \tag{3.7}$$

Ainsi, pour $\tau_c \ll \Delta t \ll \gamma^{-1}$, la probabilité de transition $p_{1|1}(w, v, \Delta t)$ est approximativement une gaussienne, caractérisée par ses deux premiers moments $\langle w \rangle$ et $\langle w^2 \rangle$, dont les expressions au premier ordre en Δt sont données par les formules (3.4) et (3.7). De manière générale, tous les moments $\langle w^n \rangle = \int w^n\, p_{1|1}(w, v, \Delta t)\, dw$ de la probabilité de transition contiennent également une contribution du premier ordre en Δt, qu'on peut noter $M_n\, \Delta t$.

3.2. Le développement

Le produit $f(v-w,t)\, p_{1|1}(w, v-w, \Delta t)$ peut être développé en série de Taylor[3] de w :

$$f(v-w,t)p_{1|1}(w, v-w, \Delta t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!}\, w^n\, \frac{\partial^n}{\partial v^n}[f(v,t)\, p_{1|1}(w, v, \Delta t)]. \tag{3.8}$$

En reportant ce développement dans l'équation d'évolution (3.1), on obtient

$$f(v, t+\Delta t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \int w^n \frac{\partial^n}{\partial v^n}[f(v,t)\, p_{1|1}(w, v, \Delta t)]\, dw, \tag{3.9}$$

soit

$$\boxed{f(v, t+\Delta t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!}\, \frac{\partial^n}{\partial v^n}[\langle w^n \rangle f(v,t)], \qquad \tau_c \ll \Delta t \ll \gamma^{-1}.} \tag{3.10}$$

Ce développement, connu sous le nom de développement de Kramers-Moyal, a été établi par H.A. Kramers en 1940 et J.E. Moyal en 1949.

Comme tous les moments $\langle w^n \rangle$ possèdent une contribution $M_n\, \Delta t$ du premier ordre en Δt, l'équation (3.10) donne, en ne conservant que les termes d'ordre Δt,

$$f(v, t+\Delta t) - f(v,t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!}\, \frac{\partial^n}{\partial v^n}\, [M_n f]\, \Delta t. \tag{3.11}$$

[3] La dépendance de $p_{1|1}$ par rapport à son premier argument w est maintenue telle quelle. Il n'est pas possible de développer par rapport à cet argument puisque $p_{1|1}$ varie rapidement avec w.

En faisant alors formellement tendre Δt vers zéro dans l'équation (3.11), on montre que la fonction de distribution des vitesses $f(v,t)$ vérifie l'équation aux dérivées partielles :

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \frac{\partial^n}{\partial v^n}[M_n f]. \tag{3.12}$$

Conservant alors seulement les deux premiers termes du développement du second membre, on écrit :

$$\boxed{\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial v}[M_1 f] + \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial v^2}[M_2 f].} \tag{3.13}$$

L'équation (3.13) pour la fonction de distribution des vitesses est l'équation de Fokker-Planck.

3.3. Validité de l'équation de Fokker-Planck

Le rapport entre deux termes successifs du développement de Kramers-Moyal est d'ordre w_c/v, où w_c représente la variation typique de vitesse sur un temps τ_c et v une valeur typique de la vitesse. On a

$$w_c^2 \sim 2D\,\tau_c, \qquad v^2 \sim \frac{kT}{m}, \tag{3.14}$$

où D est le coefficient de diffusion dans l'espace des vitesses.

En utilisant le second théorème de fluctuation-dissipation[4], $\gamma = mD/kT$, on obtient

$$\frac{w_c^2}{v^2} \sim D\tau_c \frac{m}{kT} \sim \gamma\tau_c. \tag{3.15}$$

Les moments d'ordre successif décroissent comme des puissances de $\gamma\tau_c$. L'équation de Fokker-Planck est donc valable dans la limite $\gamma\tau_c \ll 1$, c'est-à-dire dans la limite d'une séparation stricte des échelles de temps ($\tau_c \ll T_R$). Elle a le même domaine de validité que l'équation de Langevin.

Par ailleurs, lorsque la force de Langevin elle-même est gaussienne, l'équation de Fokker-Planck est exacte. 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 en effet que deux termes non nuls dans le développement de Kramers-Moyal.

Enfin, notons que, de manière générale, les moments M_n peuvent dépendre de v.

---

[4] Voir le chapitre 25.

4. Résolution de l'équation de Fokker-Planck

4.1. L'équation de Fokker-Planck comme équation de conservation dans l'espace des vitesses

D'après l'équation de Langevin pour la particule brownienne libre, on a

$$M_1 = -\gamma v, \qquad M_2 = 2D. \tag{4.1}$$

L'équation de Fokker-Planck pour la fonction de distribution des vitesses de la particule brownienne libre s'écrit donc

$$\frac{\partial f(v,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial v}[\gamma v f(v,t)] + \frac{\partial^2}{\partial v^2}[D f(v,t)]. \tag{4.2}$$

Elle a la forme d'une équation de continuité,

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial J}{\partial v} = 0, \tag{4.3}$$

avec

$$J = -\gamma v f - D\frac{\partial f}{\partial v}. \tag{4.4}$$

L'évolution de la fonction de distribution des vitesses solution de l'équation de Fokker-Planck est ainsi décrite par l'image hydrodynamique d'un écoulement continu dans l'espace des vitesses. Le courant correspondant est la somme d'un courant de convection et d'un courant de diffusion.

4.2. Solution stationnaire

En régime stationnaire, $\partial f/\partial t = 0$, donc $\partial J/\partial v = 0$. Le courant J est donc indépendant de v. On intègre alors l'équation (4.4) en appliquant par exemple la méthode de variation de la constante. La seule solution non divergente est obtenue en faisant $J = 0$:

$$f(v) = \text{Cste.} \exp\bigl(-\frac{\gamma v^2}{2D}\bigr). \tag{4.5}$$

Autrement dit, à une dimension, un état stationnaire est un état à courant nul. Cette propriété disparaît en dimension supérieure, où il existe des états stationnaires à courant non nul.

La solution stationnaire (4.5) de l'équation de Fokker-Planck est donc la distribution maxwellienne. Si le bain est en équilibre thermodynamique à la température T, la solution stationnaire doit correspondre à la fonction de distribution des vitesses de Maxwell à la température T. On retrouve alors le second théorème de fluctuation-dissipation, $\gamma = mD/kT$.

4.3. Résolution

On recherche la *solution fondamentale* de l'équation de Fokker-Planck. Par définition c'est la solution qui, pour $t = 0$, est égale à $\delta(v - v_0)$.

On définit la transformée de Fourier par rapport à v de la solution fondamentale :

$$f(\xi, t) = \int_{-\infty}^{\infty} f(v, t)\, e^{i\xi v}\, dv. \tag{4.6}$$

À l'instant initial, on a

$$f(\xi, t = 0) = e^{i\xi v_0}. \tag{4.7}$$

L'équation de Fokker-Planck (4.2) devient, après transformation de Fourier, l'équation aux dérivées partielles du premier ordre

$$\frac{\partial f(\xi, t)}{\partial t} + \gamma\xi\, \frac{\partial f(\xi, t)}{\partial \xi} = -D\xi^2 f(\xi, t). \tag{4.8}$$

On peut montrer que la solution générale de l'équation (4.8) est de la forme

$$f(\xi, t) = \psi[\xi e^{-\gamma t}]\, \exp\bigl(-\frac{D}{\gamma}\frac{\xi^2}{2}\bigr), \tag{4.9}$$

où ψ est une fonction arbitraire, que l'on va choisir de manièrer à ce que la condition initiale (4.7) soit vérifiée :

$$\psi(\xi) = e^{i\xi v_0}\, \exp\bigl(\frac{D}{\gamma}\frac{\xi^2}{2}\bigr). \tag{4.10}$$

Il vient donc :

$$f(\xi, t) = \exp(i\xi e^{-\gamma t} v_0)\, \exp\left[-\frac{D}{\gamma}\frac{\xi^2}{2}(1 - e^{-2\gamma t})\right]. \tag{4.11}$$

La solution fondamentale de l'équation de Fokker-Planck s'obtient à partir de $f(\xi, t)$ par transformation de Fourier inverse. On a :

$$\boxed{f(v, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\sqrt{\frac{\gamma}{D}}\,\frac{1}{\sqrt{1 - e^{-2\gamma t}}}\, \exp\left[-\frac{\gamma}{2D}\,\frac{(v - v_0 e^{-\gamma t})^2}{1 - e^{-2\gamma t}}\right].} \tag{4.12}$$

Lorsque $t \to \infty$, on a

$$f(v, t) \to \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\sqrt{\frac{\gamma}{D}}\, \exp\left[-\frac{\gamma}{2D}v^2\right]. \tag{4.13}$$

Si $\gamma/D = m/kT$, c'est-à-dire si le bain est en équilibre thermodynamique à la température T, on retrouve ainsi la distribution de Maxwell-Boltzmann. La particule est thermalisée.

À chaque instant t, la distribution (4.12) est une distribution gaussienne, avec une moyenne

$$\langle v(t)\rangle = v_0\, e^{-\gamma t} \tag{4.14}$$

et une variance

$$\sigma_v^2(t) = \frac{D}{\gamma}(1 - e^{-2\gamma t}). \tag{4.15}$$

Dans les formules (4.14) et (4.15), les moyennes sont calculées à l'aide de la distribution $f(v,t)$ (par exemple, $\langle v(t)\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v\, f(v,t)\, dv$). Elles sont équivalentes à des moyennes d'ensemble sur les variables du bain. Les résultats (4.14) et (4.15) pour les valeurs moyennes sont en accord avec les résultats déduits de l'équation de Langevin en moyennant sur les variables du bain.

5. Modèle de Langevin généralisé

5.1. Équation de Langevin retardée

Dans le modèle de Langevin, la fonction de réponse de la vitesse est[5]

$$\chi_{vx}(t) = \theta(t)\frac{1}{m}\, e^{-\gamma t}. \tag{5.1}$$

La transformée de Fourier-Laplace de $\chi_{vx}(t)$ est l'admittance complexe[6] $\mathcal{A}(\omega) = 1/[m(\gamma - i\omega)]$. Une fonction de réponse telle que $\chi_{vx}(t)$ donnée par la formule (5.1) est peu physique : en effet, le frottement ne peut s'établir instantanément. Il faut pour cela un temps au moins égal au temps de collision τ_c. Physiquement, des effets de retard sont donc nécessairement présents.

Il est possible de tenir compte de tels effets en remplaçant l'équation différentielle de Langevin par une équation intégro-différentielle de la forme

$$\boxed{m\frac{dv}{dt} = -m\int_{-\infty}^{t} \gamma(t-t')v(t')\, dt' + F(t),} \tag{5.2}$$

appelée *équation de Langevin retardée* ou *généralisée*. Dans cette équation, la quantité $\gamma(t)$, nulle pour $t < 0$, est un *noyau mémoire*, fonction décroissante du temps, de largeur de l'ordre de τ_c, et d'intégrale $\int_0^{\infty} \gamma(t)\, dt = \gamma$.

[5] La force extérieure appliquée se couple à la position de la particule.

[6] Voir le chapitre 25.

Le terme $m\int_{-\infty}^{t}\gamma(t-t')\,v(t')\,dt'$ est un terme de frottement retardé. La borne inférieure de l'intégrale, prise ici égale à $-\infty$, correspond à l'instant auquel la particule brownienne a été mise en contact avec le bain.

Dans ce contexte, où l'on veut tenir compte du caractère retardé du frottement, il est cohérent de tenir compte également du temps de corrélation non nul de la force aléatoire. On suppose donc que la fonction d'autocorrélation $g(\tau) = \langle F(t)F(t+\tau)\rangle$ décroît elle aussi sur un temps fini de l'ordre de τ_c. En outre, on ne fait plus, contrairement au cas du modèle de Langevin non retardé[7], l'hypothèse $\gamma\tau_c \ll 1$.

5.2. Admittance complexe

La force aléatoire est nulle en moyenne. En présence d'une force extérieure appliquée $F_{\text{ext.}}(t)$ indépendante de la position, l'équation de Langevin généralisée s'écrit

$$m\frac{dv}{dt} = -m\int_{-\infty}^{t}\gamma(t-t')v(t')\,dt' + F(t) + F_{\text{ext.}}(t). \tag{5.3}$$

Lorsque la force extérieure appliquée est harmonique, $F_{\text{ext.}}(t) = \Re e(F_0\,e^{-i\omega t})$, la solution de l'équation (5.3) est

$$\langle v(t)\rangle = \Re e(\langle v_0\rangle\,e^{-i\omega t}), \tag{5.4}$$

avec

$$\langle v_0\rangle = \frac{F_0}{m}\,\frac{1}{\gamma(\omega)-i\omega}. \tag{5.5}$$

Dans l'équation (5.5), $\gamma(\omega)$ désigne la transformée de Fourier-Laplace du noyau mémoire :

$$\gamma(\omega) = \int_0^{\infty}\gamma(t)\,e^{i\omega t}\,dt. \tag{5.6}$$

Plus généralement, si $F_{\text{ext.}}(\omega)$ et $v(\omega)$ désignent les transformées de Fourier de $F_{\text{ext.}}(t)$ et de $v(t)$, on a

$$\langle v(\omega)\rangle = \mathcal{A}(\omega)F_{\text{ext.}}(\omega), \tag{5.7}$$

où l'admittance complexe $\mathcal{A}(\omega)$ du modèle de Langevin généralisé est donnée par

$$\mathcal{A}(\omega) = \frac{1}{m}\,\frac{1}{\gamma(\omega)-i\omega}. \tag{5.8}$$

[7] Ce dernier modèle est appelé également *modèle de Langevin simple*, ou *sans mémoire*.

5.3. Analyse harmonique : lien entre le noyau mémoire et la fonction d'autocorrélation de la force de Langevin

L'analyse harmonique est également applicable à l'équation de Langevin retardée, puisque celle-ci reste linéaire. L'instant initial ayant été repoussé à $-\infty$, la vitesse de la particule brownienne est un processus aléatoire stationnaire. La force aléatoire ainsi que la vitesse de la particule sont développables en série de Fourier. Les densités spectrales $S_F(\omega)$ et $S_v(\omega)$ de la force aléatoire et de la vitesse de la particule sont reliées par l'équation

$$S_v(\omega) = \frac{1}{m^2} \frac{1}{|\gamma(\omega) - i\omega|^2} S_F(\omega). \tag{5.9}$$

Ici encore, on peut montrer que l'admittance complexe est donnée par la formule

$$\boxed{\mathcal{A}(\omega) = \frac{1}{kT} \int_0^\infty \langle v(t)v(0)\rangle \, e^{i\omega t} \, dt,} \tag{5.10}$$

comme dans le modèle de Langevin non retardé. C'est le premier théorème de fluctuation-dissipation. Pour démontrer ce résultat, il faut, soit disposer d'un modèle microscopique d'interaction de la particule avec le bain conduisant à des expressions analytiques explicites du noyau mémoire et de la fonction d'autocorrélation de la force aléatoire, soit appliquer la théorie de la réponse linéaire au système isolé constitué par la particule brownienne couplée avec le bain.

On déduit de l'équation (5.10) :

$$\int_{-\infty}^{\infty} \langle v(t)v(0)\rangle \, e^{i\omega t} \, dt = 2kT \; \Re e \; \mathcal{A}(\omega) = \frac{2kT}{m} \frac{\Re e \; \gamma(\omega)}{|\gamma(\omega) - i\omega|^2}. \tag{5.11}$$

Par suite, d'après le théorème de Wiener-Khintchine, on a

$$S_v(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{kT}{m} \frac{\Re e \; \gamma(\omega)}{|\gamma(\omega) - i\omega|^2}, \tag{5.12}$$

équation d'où l'on déduit, en utilisant la relation (5.9),

$$\Re e \, \gamma(\omega) = \frac{1}{mkT} \, \pi \, S_F(\omega). \tag{5.13}$$

La condition (5.13) représente, pour ce modèle, le second théorème de fluctuation-dissipation. C'est la généralisation de la formule (5.12) du chapitre 25.

Il résulte de la relation (5.13), d'après le théorème de Wiener-Khintchine, que

$$\boxed{g(\tau) = m \, kT \, \gamma(|\tau|).} \tag{5.14}$$

La donnée du noyau mémoire spécifie donc complètement la fonction d'autocorrélation de la force de Langevin. Il y a un lien étroit entre le temps de corrélation de la force de Langevin et le retard dans le frottement.

5.4. Un modèle analytique simple

Il peut être utile de disposer d'expressions analytiques explicites pour le noyau mémoire et la fonction d'autocorrélation de la force aléatoire. On peut prendre par exemple un noyau mémoire décroissant exponentiellement :

$$\gamma(t) = \gamma\, \omega_c\, \theta(t)\, e^{-\omega_c t}. \tag{5.15}$$

La fonction d'autocorrélation de la force aléatoire est alors

$$g(\tau) = m\, kT \gamma\, \omega_c\, e^{-\omega_c |\tau|}. \tag{5.16}$$

Des expressions de ce type peuvent se justifier dans le cadre de certains modèles microscopiques d'interaction de la particule avec le bain. Dans la limite $\omega_c \to \infty$, on retrouve, comme il se doit, la limite de l'équation de Langevin non retardée, avec une force aléatoire corrélée en fonction delta, c'est-à-dire un bruit blanc.

On déduit de la formule (5.15) que

$$\gamma(\omega) = \gamma\, \frac{\omega_c}{\omega_c - i\omega} \tag{5.17}$$

et

$$\mathcal{A}(\omega) = \frac{1}{m}\, \frac{1}{\gamma\, \dfrac{\omega_c}{\omega_c - i\omega} - i\omega}. \tag{5.18}$$

Les pôles de $\mathcal{A}(\omega)$ donnent les temps caractéristiques de la relaxation d'une fluctuation initiale de vitesse. Ces temps sont intermédiaires entre $\tau_c = \omega_c^{-1}$ et $T_R = \gamma^{-1}$. Comme on ne fait plus l'hypothèse $\gamma\tau_c \ll 1$, il n'y a plus séparation nette des échelles de temps entre la vitesse et la force aléatoire comme dans le modèle de Langevin non retardé.

6. Quelques remarques sur les processus de Markov

Le mouvement brownien d'une particule libre, tel qu'il est décrit par le modèle de Langevin non retardé, fait intervenir la notion de processus de Markov. On distingue clairement une variable lente, la vitesse de la particule brownienne, et une variable rapide, la force aléatoire. La vitesse de la particule brownienne peut être considérée comme un processus de Markov, et, corrélativement, la fonction de distribution des vitesses obéit à une équation de Fokker-Planck. Le modèle de Langevin non retardé est bien adapté au cas du mouvement brownien *stricto sensu*, où la masse de la particule est beaucoup plus grande que celle des molécules du fluide environnant.

Dans le modèle de Langevin généralisé, contrairement au modèle de Langevin non retardé, on ne fait pas l'hypothèse $\gamma\tau_c \ll 1$: il n'y a pas séparation stricte des échelles de temps. Clairement alors, la vitesse $v(t)$ de la particule ne peut plus être considérée comme un processus de Markov : l'évolution de la vitesse à partir de l'instant t dépend de la vitesse aux instants antérieurs à t, comme le montre bien l'équation du mouvement retardée (5.2). On ne peut pas dans ce cas écrire une équation de Fokker-Planck pour la fonction de distribution des vitesses $f(v,t)$.

Le mouvement brownien d'une particule libre occupe une place très particulière, en raison de l'absence de potentiel. Même si l'on conserve l'hypothèse de séparation des échelles de temps ($\gamma\tau_c \ll 1$), le mouvement brownien d'une particule dans un potentiel dépendant de la position ne peut être décrit par un processus de Markov à une dimension, c'est-à-dire correspondant à un seul processus aléatoire qui serait la vitesse de la particule. Considérons à titre d'exemple le mouvement brownien d'une particule dans un potentiel harmonique, décrit par l'équation

$$m\frac{d^2x}{dt^2} + m\gamma\frac{dx}{dt} + m\omega_0^2 x = F(t), \tag{6.1}$$

où $F(t)$ est la force de Langevin. L'équation (6.1) est une équation différentielle du second ordre pour la fonction $x(t)$. Ni la position $x(t)$, ni la vitesse $v(t) = dx(t)/dt$ ne sont des processus de Markov. En revanche, le processus à deux dimensions $\{x(t), v(t)\}$ est, lui, markovien. On peut en effet le décrire par un ensemble de deux équations différentielles du premier ordre :

$$\left\{ \begin{aligned} &\frac{dx(t)}{dt} = v(t), \\ &m\frac{dv(t)}{dt} + m\gamma v(t) + m\omega_0^2 x(t) = F(t). \end{aligned} \right. \tag{6.2}$$

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 un processus de Markov, on peut le considérer comme une sorte de “projection” d'un processus de Markov plus compliqué – c'est-à-dire à un nombre plus grand de dimensions, en introduisant dans la description des variables supplémentaires appropriées. Clairement, cette procédure n'aura un intérêt pratique que si ces autres variables sont en nombre réduit. Dans le premier exemple ci-dessus (modèle de Langevin généralisé), il faudrait prendre en compte tous les degrés de liberté des molécules du bain pour avoir une description markovienne ! En revanche, dans le second exemple (mouvement brownien d'un oscillateur harmonique), il suffit de considérer les deux variables $x(t)$ et $v(t)$ pour se ramener à un processus de Markov à deux dimensions. Ceci permet une résolution simple de ce problème, en particulier dans le cas où la force de Langevin est gaussienne.

Bibliographie

P.M. Chaikin et T.C. Lubensky, *Principles of condensed matter physics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.

C. Cohen-Tannoudji, *Cours du Collège de France*, non publié, 1977-1978.

C.W. Gardiner, *Handbook of stochastic methods*, Seconde édition, Springer-Verlag, Berlin, 1985.

N.G. van Kampen, *Stochastic processes in physics and chemistry*, Seconde édition, North-Holland, Amsterdam, 1992.

R. Kubo, M. Toda et N. Hashitsume, *Statistical physics II : nonequilibrium statistical mechanics*, Tome 2, Seconde édition, Springer-Verlag, Berlin, 1992.

P. Nozières, *Cours du Collège de France*, non publié, 1993–1994.

F. Reif, *Fundamentals of statistical and thermal physics*, McGraw Hill, Singapour, 1965.

G.E. Uhlenbeck et L.S. Ornstein, *On the theory of the Brownian motion*, Phys. Rev. **36**, 823 (1930) ; reproduit dans *Selected papers on noise and stochastic processes* (éditeur N. Wax), Dover Publications, New York, 1954.