



HAL
open science

Physique statistique des processus irréversibles

Philippe-André Martin

► **To cite this version:**

| Philippe-André Martin. Physique statistique des processus irréversibles. DEA. 2006. cel-00092959

HAL Id: cel-00092959

<https://cel.hal.science/cel-00092959>

Submitted on 12 Sep 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Ecole Normale Supérieure de Lyon

DEA de physique statistique et
phénomènes non linéaires
DEA de physique théorique

PHYSIQUE STATISTIQUE DES
PROCESSUS IRREVERSIBLES

Philippe A. Martin
Institut de Physique Théorique
École Polytechnique Fédérale de Lausanne
CH-1015 Lausanne EPFL, Suisse

Cahier rédigé par François Coppex

Automne 2001 – Printemps 2004

Introduction

On qualifie de processus stochastique tout phénomène d'évolution temporelle dont l'analyse peut être soumise au calcul des probabilités. Du point de vue de l'observation, un processus stochastique est constitué par l'ensemble de ses réalisations. Une réalisation est obtenue par l'expérience qui consiste à enregistrer une suite d'événements au cours du temps. Le caractère aléatoire de l'évolution se montre par le fait que la répétition de l'expérience conduit à une autre séquence temporelle. Les exemples sont innombrables, en physique ou ailleurs.

-Le processus "pile ou face" consiste à enregistrer la suite des "pile" ou "face" lorsqu'on lance une pièce de monnaie.

-Le processus brownien consiste à suivre la position d'une particule en suspension dans un fluide.

-Le processus de Poisson consiste à compter le nombre de personnes dans une file d'attente lorsque ces personnes y arrivent au hasard.

-Un processus épidémiologique consiste à dénombrer les individus infectés par une maladie au cours du temps.

-Un processus météorologique peut consister à relever le nombre d'heure d'ensoleillement par jour.

-Un processus boursier consiste à relever le cours des titres chaque jour.

La nature erratique et non reproductible des réalisations du processus tient au fait que leur évolution est en général le résultat de l'action d'un grand nombre d'agents incontrôlables, ou dont l'effet est même inconnu. La particule brownienne se déplace sous l'effet de ses collisions avec les particules du fluide : les lois dynamiques gouvernant ces dernières (classiques ou quantiques) sont connues. Dans ce cas on pourrait en principe établir le lien entre le mouvement brownien et la dynamique microscopique sous-jacente, mais la complexité de la description de ces mouvements microscopiques défie l'analyse. Dans le cas des fluctuations boursières, on se rend bien compte qu'il est illusoire de faire remonter la théorie à la description de l'état physico-chimique des cerveaux des opérateurs !

Le fait remarquable est qu'en dépit de ces multiples agents aléatoires, la statistique du processus (valeur moyenne, écart quadratique etc...) obéit à de lois simples et reproductibles au cours du temps, pourvu qu'on l'analyse à des échelles de temps appropriées. La théorie des processus stochastiques s'applique donc à formuler des modèles d'évolution où le manque d'information est suppléé par des hypothèses probabilistes adéquates. La situation, bien que beaucoup plus riche dans son champ d'application, est analogue à celle de la mécanique statistique de l'équilibre : l'hypothèse des ensembles statistiques (microcanonique, canonique etc...) permet de décrire les observations macroscopiques de la thermodynamique qui sont, elles, parfaitement régulières et reproductibles.

Le cours s'attache à introduire les principales méthodes d'analyse des processus stochastiques de façon que l'étudiant acquière les outils conceptuels nécessaires, illustrés par

un certain nombre d'applications. Il est clair que chaque chapitre pourrait faire l'objet de beaucoup plus longs développements, ou même de cours en soi. Bien que les méthodes soient de nature très générale et à vocations interdisciplinaires, on a utilisé le langage et les exemples du physicien. Le niveau mathématique reste élémentaire, mais espérons-le suffisamment précis. On est cependant conscient que du point de vue mathématique, la théorie des processus stochastique est une discipline à part entière dont l'apprentissage requiert un autre cours.

Ce cours (ou des variantes) a été donné comme option de quatrième année du diplôme de physique à l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne sous le titre de "physique statistique avancée" et au DEA de physique statistique et phénomènes non linéaires de l'École Normale Supérieure de Lyon. Je remercie vivement François Coppex pour la saisie et la mise en forme de mes notes ainsi que Sébastien Gyger pour son aide à diverses étapes de l'élaboration de ce document.

Table des matières

1	Mouvement brownien	1
1.1	Mouvement brownien au sens de Einstein	1
1.1.1	Éléments historiques	1
1.1.2	La marche aléatoire	2
1.1.3	Limite continue et équation de la diffusion	5
1.1.4	Relation de Einstein pour la constante de diffusion	8
1.1.5	Équation de Smoluchowski	11
1.1.6	Chaîne moléculaire aléatoire et chemin brownien	14
1.2	Mouvement brownien au sens de Langevin	16
1.2.1	Équation de Langevin et force aléatoire	16
1.2.2	Fluctuations des vitesses	18
1.2.3	Fluctuations des positions	20
2	Processus stochastiques	21
2.1	Introduction	21
2.1.1	Probabilités absolues et conditionnelles	21
2.1.2	Corrélations, cumulants et fonction génératrice	24
2.2	Processus markovien	27
2.2.1	Définition et exemples	27
2.2.2	Équation de Chapman-Kolmogorov	32
2.2.3	Loi de semi-groupe	33
2.3	Processus gaussien	35
2.3.1	Définition, corrélations et fonction génératrice	35
2.3.2	Théorème de Doob	39
3	Processus markoviens diffusifs	43
3.1	Équation de Fokker-Planck	43
3.2	Processus de Wiener et d'Ornstein-Uhlenbeck	46
3.2.1	Mouvement brownien (processus de Wiener)	46
3.2.2	Processus d'Ornstein-Uhlenbeck de la vitesse	47
3.3	Lien avec l'équation de Langevin	48
3.3.1	Bruit blanc	49
3.4	Équation de Fokker-Planck à plusieurs variables	52
3.4.1	Équation de Kramers	52
3.5	Application à la métastabilité	54
3.6	Le laser	57
3.7	Intégrale de chemin	61

3.7.1	Mouvement brownien sans absorption	61
3.7.2	Mouvement brownien avec absorption et formule de Feynman-Kac	63
3.7.3	Polymères comme chemins browniens	68
3.8	Processus à loi large et diffusion anormale	70
3.8.1	Mouvement brownien et loi des grands nombres	70
3.8.2	Processus de Lévy	71
3.8.3	Vols de Lévy	74
3.8.4	Applications	76
4	Équations maîtresses	81
4.1	Dérivation de l'équation maîtresse	81
4.1.1	Processus "birth and death"	84
4.2	Applications	84
4.3	L'équilibre détaillé	93
4.3.1	Algorithme de Monte-Carlo Metropolis	94
4.3.2	Dynamique stochastique du modèle d'Ising	95
4.3.3	Résolution par la théorie spectrale	98
4.4	Le théorème "H"	103
5	La microréversibilité	109
5.1	Démonstration de l'équilibre détaillé	109
5.1.1	Le processus des observables macroscopiques	109
5.1.2	Le renversement du temps et ses conséquences	111
5.1.3	L'équilibre détaillé	113
5.2	Fluctuations thermodynamiques et relations de Onsager	113
5.3	Exemple : effet thermo-électrique	117
6	L'équation de Boltzmann	121
6.1	Introduction	121
6.2	Évolution des particules non couplées	122
6.3	Effet des interactions mutuelles	123
6.3.1	Ordres de grandeurs et hypothèses	123
6.3.2	Description d'une collision	124
6.3.3	Bilan des collisions et équation de Boltzmann	126
6.4	Système homogène	129
6.4.1	La distribution de Maxwell	129
6.4.2	Le théorème "H"	131
6.5	Système inhomogène	132
6.5.1	Lois de conservation locales	132
6.5.2	Entropie et production d'entropie	133
6.5.3	L'équilibre local et l'approximation du temps de relaxation	134
7	Théorie de la réponse linéaire	139
7.1	Réponse à des champs extérieurs	139
7.2	Propriétés générales de la fonction de réponse	142
7.2.1	Homogénéité dans le temps	142
7.2.2	Causalité	143
7.2.3	Réalité	143

7.2.4	Dissipation	144
7.2.5	Relation de la fonction de réponse avec la dissipation d'énergie . . .	144
7.2.6	Les relations de Kramers-Kronig	146
7.3	Expression microscopique de la fonction de réponse	148
7.4	Le théorème de fluctuation-dissipation	150
7.4.1	Exemple : théorie de Langevin	155
7.4.2	Microréversibilité et symétries de la fonction de réponse	157
7.5	Formules de Kubo	159
7.5.1	Exemple : la conductivité électrique	160
Bibliographie		163

Chapitre 1

Mouvement brownien

1.1 Mouvement brownien au sens de Einstein

1.1.1 Éléments historiques

L'observation du mouvement brownien est bien antérieure à Brown lui-même. Parmi les précurseurs, on peut citer le hollandais Ingenhousz (1785) qui observa le mouvement erratique de poussières de charbon dans de l'alcool. Des observations similaires faites par Buffon et d'autres naturalistes montrent que des particules de toutes natures, organiques et inorganiques, en suspension dans un fluide, montrent ce mouvement surprenant et désordonné dont on ignore l'origine. On parle alors de particules «irritables» et on avance des théories vitalistes qui attribuent une autonomie propre à ces petites particules (la nature moléculaire du fluide n'est pas connue à cette époque).

Le terme mouvement brownien provient du botaniste écossais Brown (1773-1858) qui observe à son tour le mouvement imprévisible de grains de pollen en suspension dans l'eau. Brown se livre à des observations systématiques de ce mouvement et ses conclusions, confirmées par d'autres expériences soigneuses à la fin du 19^{ème} siècle (en particulier par le physicien lyonnais Gouy) sont les suivantes.

1. Le mouvement est très irrégulier et imprévisible, il n'est pas possible d'assigner des tangentes à la trajectoire.
2. Le mouvement est indépendant de la nature de la particule.
3. Le mouvement est d'autant plus erratique que la particule est petite, la température élevée, la viscosité faible.
4. Le mouvement ne cesse jamais.

Il est alors admis que le mouvement n'est pas d'origine «vitaliste», mais bien mécanique. Cependant, sa complexité et son caractère apparemment aléatoire montrent qu'il ne peut être sujet à une explication simple. Dans un siècle dominé par la mécanique de Newton et le déterminisme Laplacien, ces déplacements browniens imprévisibles, et dont les vitesses ne pouvaient être déterminées, posaient des problèmes d'interprétation tout à fait nouveaux.

Dans la même période se pose la question de la validité de l'hypothèse atomique et de sa confirmation expérimentale. C'est cette question qui motive le travail d'Einstein : en admettant que le mouvement d'une particule en suspension est dû aux collisions avec celles

du fluide, est-il possible d'établir un lien entre ce mouvement et la nature moléculaire du fluide ? Einstein déclare ne pas avoir eu connaissance des études antérieures du mouvement brownien lors de la rédaction de son travail de 1905. Einstein adopte un point de vue purement probabiliste pour la description des trajectoires browniennes, renonçant à tout concept faisant intervenir la vitesse et la mécanique. C'est là la clef de son succès. Dans un premier temps, introduisant la densité de probabilité $P(x, t)$ de trouver la particule brownienne en x au temps t , il montre que cette probabilité obéit à l'équation de la diffusion (1.17)

$$\frac{\partial}{\partial t}P(x, t) = D\Delta P(x, t). \quad (1.1)$$

Puis il relie la constante de diffusion D aux grandeurs physiques par la célèbre formule (voir l'Eq. (1.42))

$$D = \frac{k_B T}{m\gamma}. \quad (1.2)$$

Comme γ figure $k_B = R/\mathcal{N}$ (R étant la constante des gaz et \mathcal{N} le nombre d'Avogadro), le lien désiré est établi : une mesure de D permet une détermination de \mathcal{N} et une confrontation de cette valeur à celle obtenue par la stœchiométrie chimique. La mesure, effectuée par Perrin en 1910 donne un accord de l'ordre de 20%, cependant suffisant à l'époque pour confirmer l'hypothèse atomique. Comme D est relié à l'écart quadratique moyen du déplacement brownien (voir (1.23)), Einstein inaugure et montre l'importance d'une science nouvelle, la théorie des fluctuations. Il laisse cependant ouvert le problème de la formulation d'une théorie dynamique du mouvement brownien. Il faut rappeler les travaux parallèles dans cette direction de Smoluchowski (indépendants de ceux d'Einstein), mais il revient à Langevin d'avoir réconcilié le mouvement brownien avec la mécanique en introduisant la notion de force aléatoire et ouvrant ainsi le chapitre de la théorie des équations différentielles stochastiques.

Pour plus de détails, voir [Ne] et [Ei].

1.1.2 La marche aléatoire

Il est important de distinguer diverses échelles de temps, le temps moyen t_c entre deux collisions de la particule brownienne avec celles du fluide (temps microscopique de collision), la résolution temporelle τ de l'appareil de mesure, et $t = n\tau$ le temps d'observation, $n \in \mathbb{N}$, $n \gg 1$. Dans les conditions d'observation habituelles on a

$$t_c \ll \tau \ll t = n\tau. \quad (1.3)$$

Nous remplaçons notre incapacité à décrire la trajectoire microscopique exactement par une hypothèse probabiliste :

Dans un milieu homogène isotrope et à l'échelle τ , les déplacements successifs de la particule sont indépendants et de directions équiprobables.

Pour simplifier, on peut supposer que la particule, à l'échelle τ , se meut sur un réseau cubique. Cette version discrétisée du mouvement est appelée *marche aléatoire* en dimension 3 avec recouvrement.

La figure 1.3 à la page 4 montre des simulations numériques de la trajectoire brownienne et de son étude sur un réseau.

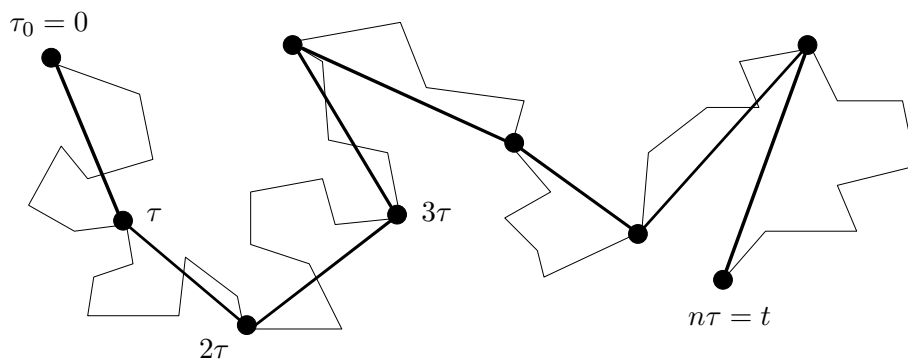


FIG. 1.1 – Trajectoire brownienne aux différentes échelles de temps. La particule brownienne subit beaucoup de collisions pendant l'intervalle de temps τ .

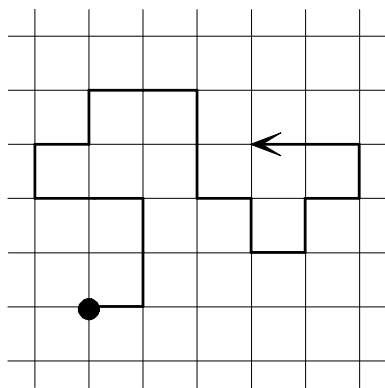


FIG. 1.2 – Marche aléatoire en dimension 2.

Marche aléatoire à une dimension

Pour simplifier le problème, considérons une marche aléatoire à une dimension. Nous désirons établir une équation pour la distribution de probabilité de présence d'une particule en un point à un temps donné. La généralisation en 3 dimensions s'obtient facilement à partir de ce résultat.

Considérons une particule qui se meut sur une ligne et occupe les sites $0, \pm\Delta, \pm2\Delta, \dots$ (voir la figure 1.4).

Supposons qu'à chaque intervalle de temps τ , la particule se déplace à droite avec probabilité p , et à gauche avec probabilité q , $p + q = 1$. Lorsque $p = q = 1/2$, on dit que la marche est symétrique (à chaque temps $t = k\tau$ on lance une pièce de monnaie, et on va à gauche ou à droite selon qu'on obtient pile ou face). Définissons $P(0, 0 | n\Delta, k\tau)$ comme étant la probabilité de trouver la particule en $n\Delta$ au temps $k\tau$, sachant qu'elle se trouvait en 0 au temps 0. On omettra dans la suite de noter la condition initiale $(0, 0)$.

Dans le cas général, soit $\#g$ et $\#d$ les nombres de sauts à gauche et à droite de l'origine respectivement. Supposons que la particule parvienne à $n\Delta$ en k mouvements, alors ceci a

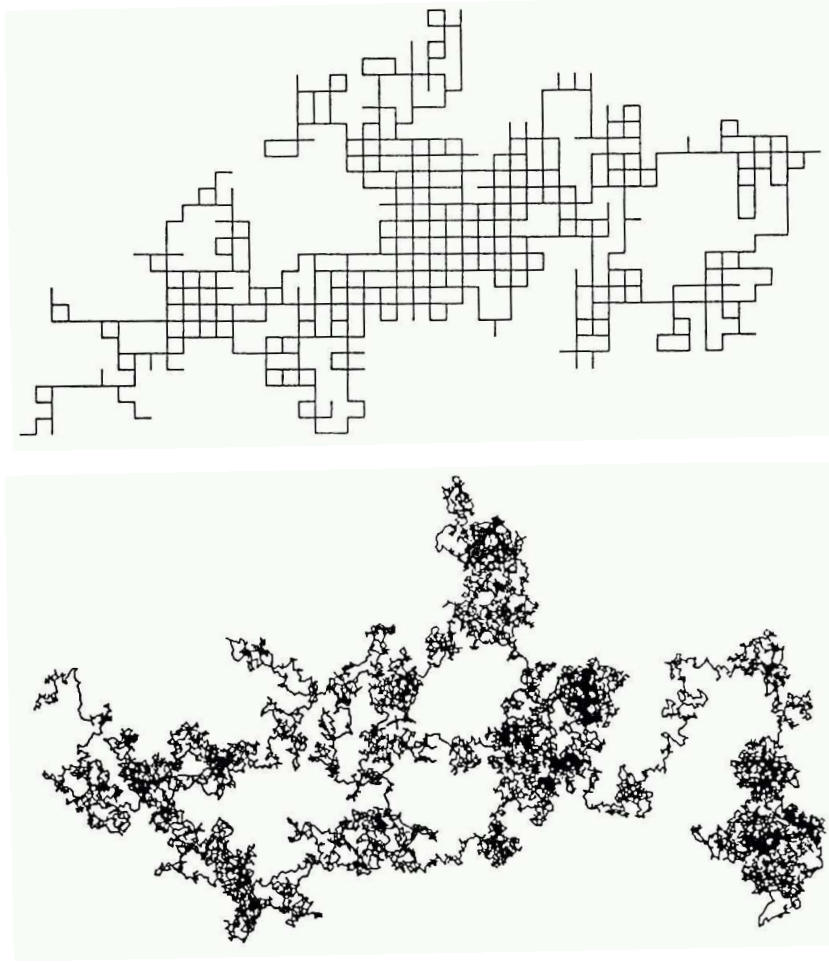


FIG. 1.3 – Simulations numériques d’une trajectoire aléatoire sur un réseau bidimensionnel carré (image du haut) et d’un mouvement brownien dans le plan (image du bas). Si la maille du réseau de la marche aléatoire devient suffisamment petite, il devient difficile de distinguer le modèle sur réseau d’une simulation sans cette contrainte spatiale.

pu se produire de $\frac{k!}{\#g!\#d!}$ façons (voir la figure 1.5), et

$$\#d + \#g = k = \text{\#total de déplacements} \quad (1.4)$$

$$\#d - \#g = n = \text{position après } k \text{ déplacements.} \quad (1.5)$$

Des deux dernières équations, on tire que $\#g = \frac{k-n}{2}$ et $\#d = \frac{k+n}{2}$, par conséquent

$$P(n\Delta, k\tau) = p^{\#d} q^{\#g} \frac{k!}{\#g!\#d!} = p^{\frac{k+n}{2}} q^{\frac{k-n}{2}} \frac{k!}{\left(\frac{k-n}{2}\right)! \left(\frac{k+n}{2}\right)!}, \quad |n| \leq k. \quad (1.6)$$

Dans le cas de la marche symétrique on a $p = q = 1/2$, donc

$$P(n\Delta, k\tau) = \frac{1}{2^k} \frac{k!}{\left(\frac{k-n}{2}\right)! \left(\frac{k+n}{2}\right)!}. \quad (1.7)$$

Il sera utile par la suite de considérer la représentation intégrale suivante de $P(n\Delta, k\tau)$

$$P(n\Delta, k\tau) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d\varphi (pe^{i\varphi} + qe^{-i\varphi})^k e^{-in\varphi}. \quad (1.8)$$

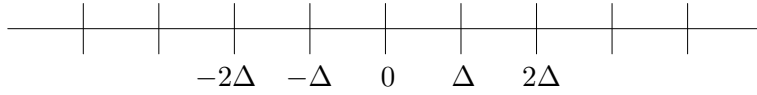


FIG. 1.4 – Marche aléatoire en dimension 1.

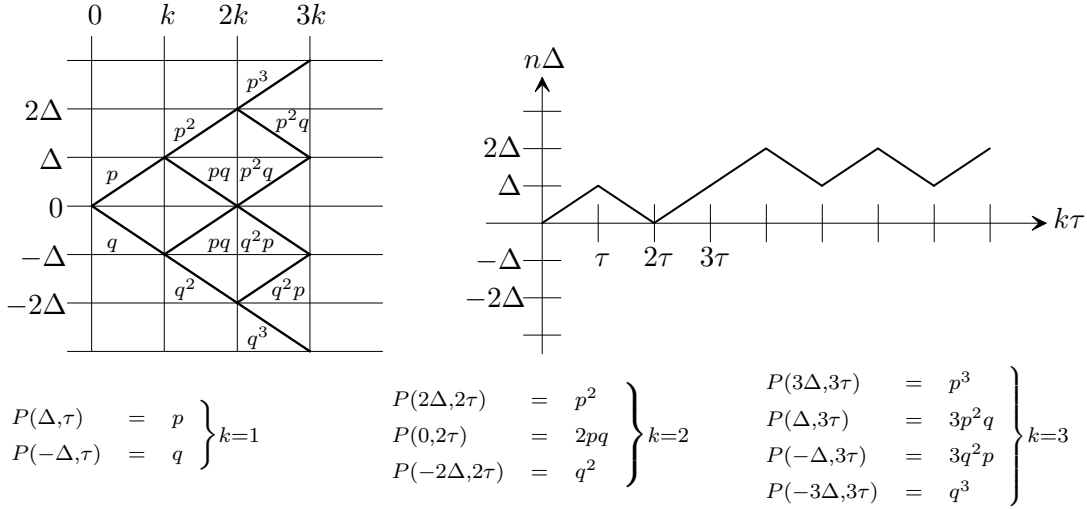


FIG. 1.5 – Valeurs de la probabilité conditionnelle $P(n\Delta, k\tau)$ (image de gauche) et une réalisation de la marche aléatoire (image de droite).

Pour le voir, on insère le développement du binôme

$$(pe^{i\varphi} + qe^{-i\varphi})^k = \sum_{l=0}^k p^l q^{k-l} \frac{k!}{(k-l)!l!} e^{i\varphi(2l-k)} \tag{1.9}$$

ainsi que l'identité

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d\varphi e^{i\varphi(2l-k)} e^{-in\varphi} = \delta_{2l-k,n} \tag{1.10}$$

dans l'équation (1.8), on vérifie aisément que l'on obtient (1.7).

1.1.3 Limite continue et équation de la diffusion

On désire à présent examiner le comportement de cette distribution de probabilité $P(n\Delta, k\tau)$ après un grand nombre de sauts. Pour cela, réalise la *limite du continu* à partir de l'équation (1.8). Posant $x = n\Delta$, $t = k\tau$, on veut obtenir la limite de $P(n\Delta, k\tau)$ lorsque $\Delta \rightarrow 0$ et $\tau \rightarrow 0$ avec x , t et $D = \frac{\Delta^2}{2\tau}$ fixés. D est appelée *constante de diffusion*, dont la signification physique sera élucidée dans la section 1.1.4. Il faut rester conscient que la limite du continu, qui simplifie la description mathématique, n'est pas un retour à la description microscopique, mais représente toujours l'évolution de la particule à l'échelle de temps τ .

Remarquons d'abord que si $f(n\Delta)$ est une observable de la particule brownienne, alors

sa valeur moyenne est

$$\sum_{n \in \mathbb{Z}} P(n\Delta, k\tau) f(n\Delta) = \sum_{n \in \mathbb{Z}} \frac{P(n\Delta, k\tau)}{\Delta} \Delta f(n\Delta) \stackrel{\Delta \rightarrow 0}{\tau \rightarrow 0} \int_{\mathbb{R}} dx P(x, t) f(x), \quad (1.11)$$

avec la définition $\lim_{\substack{\Delta \rightarrow 0 \\ \tau \rightarrow 0}} \frac{P(n\Delta, k\tau)}{\Delta} = P(x, t)$. En fait, nous passons d'une probabilité absolue $P(n\Delta, k\tau)$ à une densité de probabilité $P(x, t)$ de dimension $[x^{-1}]$.

Nous considérons le cas symétrique $p = q = \frac{1}{2}$ et posons $k = \frac{t}{\tau}$, $n = \frac{x}{\Delta}$, $D = \frac{\Delta^2}{2\tau}$, $\psi = \frac{\varphi}{\sqrt{\tau}}$ dans l'équation (1.8). En utilisant $(\frac{1}{2}(e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}))^k = (\cos \varphi)^k = e^{k \ln |\cos \varphi|}$, k pair,¹ on obtient

$$\lim_{\substack{\Delta \rightarrow 0 \\ \tau \rightarrow 0}} \frac{P(n\Delta, k\tau)}{\Delta} = P(x, t) \stackrel{(1.8)}{=} \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{1}{2\pi\sqrt{2D}} \int_{-\frac{\pi}{\sqrt{\tau}}}^{\frac{\pi}{\sqrt{\tau}}} d\psi e^{-i\frac{x}{\sqrt{2D}}\psi} e^{\frac{t}{\tau} \ln |\cos(\sqrt{\tau}\psi)|}. \quad (1.12)$$

Le développement de Taylor de $\ln |\cos(\sqrt{\tau}\psi)|$ au second ordre donne

$$\begin{aligned} \ln |\cos(\sqrt{\tau}\psi)| &= \underbrace{\ln(1)}_{=0} + \underbrace{\sqrt{\tau}\psi \frac{\sin(\sqrt{\tau}\psi)}{\cos(\sqrt{\tau}\psi)}}_{=0} \Big|_{\tau=0} - \frac{(\sqrt{\tau}\psi)^2}{2} \underbrace{\frac{1}{\cos^2(\sqrt{\tau}\psi)}}_{=1} \Big|_{\tau=0} + \mathcal{O}(\tau^{3/2}) \\ &\stackrel{\tau \rightarrow 0}{\simeq} -\frac{\tau\psi^2}{2}, \end{aligned} \quad (1.13)$$

de sorte qu'en insérant (1.13) dans (1.12) et en effectuant la limite $\tau \rightarrow 0$ on obtient

$$P(x, t) = \frac{1}{2\pi\sqrt{2D}} \int_{\mathbb{R}} d\psi e^{-i\frac{x}{\sqrt{2D}}\psi} e^{-\frac{t}{2}\psi^2}. \quad (1.14)$$

En utilisant la relation générale

$$\int_{\mathbb{R}} dx e^{-ax^2+bx+c} = \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2} e^{\frac{4ac+b^2}{4a}}, \quad (1.15)$$

avec $a, b, c \in \mathbb{C}$ et $\operatorname{Re} a > 0$, (1.14) devient finalement

$$\boxed{P(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}.} \quad (1.16)$$

On vérifie alors facilement que $P(x, t)$ obéit à l'équation différentielle dite *équation de diffusion*

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t} P(x, t) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} P(x, t),} \quad (1.17)$$

avec les propriétés

$$P(x, t) \geq 0, \quad (1.18)$$

$$\int_{\mathbb{R}} dx P(x, t) = 1, \quad (1.19)$$

$$\lim_{t \rightarrow 0} P(x, t) = \delta(x). \quad (1.20)$$

¹Il n'y a pas de restriction à la généralité à choisir les valeurs de τ telles que k soit pair.

En dimension 3, l'équation de diffusion est $\frac{\partial}{\partial t}P(\mathbf{x}, t) = D \Delta P(\mathbf{x}, t)$, où $\Delta = \sum_{i=1}^3 \frac{\partial^2}{\partial x_i^2}$ est le laplacien, et admet pour solution

$$P(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} e^{-\frac{|\mathbf{x}|^2}{4Dt}}. \quad (1.21)$$

Pour des raisons de symétries le premier moment est nul

$$\langle x(t) \rangle = \int_{\mathbb{R}} dx x P(x, t) = 0, \quad (1.22)$$

ce qui signifie que la particule reste à l'origine en moyenne. On a par contre

$$(\Delta x(t))^2 = \langle x^2(t) \rangle - \langle x(t) \rangle^2 = \langle x^2(t) \rangle = \int_{\mathbb{R}} dx x^2 P(x, t) = 2Dt, \quad (1.23)$$

ce qui montre que les fluctuations Δx croissent selon $t^{1/2}$. Une telle loi de puissance des fluctuations est caractéristique d'un phénomène *diffusif*, tandis que lorsque $\Delta x \sim t$ on est en présence d'un phénomène *ballistique*.

La généralisation de la densité de probabilité $P(x, t)$ solution de l'équation (1.16) à des conditions initiales $x_0 \neq 0$ et $t_0 \neq 0$ s'obtient immédiatement grâce à l'homogénéité de l'espace et du temps. Dans ce cas

$$\boxed{P(x_0, t_0|x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D(t-t_0)}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4D(t-t_0)}}, \quad P(x_0, t_0|x, t)|_{t=t_0} = \delta(x-x_0),} \quad (1.24)$$

qu'on appelle solution fondamentale de l'équation de diffusion.

La condition initiale donnée par x_0 et t_0 peut elle-même être sujette à une distribution statistique $W(x_0, t_0)$. Dans ce cas, la densité de probabilité de trouver la particule en x au temps t sera

$$P(x, t) = \int_{\mathbb{R}} dx_0 W(x_0, t_0) P(x_0, t_0|x, t), \quad (1.25)$$

qui satisfait encore (1.17) en vertu de la *linéarité* de l'équation de diffusion, avec condition initiale $P(x, t)|_{t=t_0} = W(x, t_0)$.

Il est instructif de comprendre comment réaliser dans la pratique les moyennes $\langle x^2(t) \rangle$ et $\langle x(t) \rangle$, dites *moyennes empiriques*. Soit $x_i(t)$ la $i^{\text{ème}}$ réalisation d'un chemin brownien au temps t , soient N expériences ou réalisations du processus, $1 \leq i \leq N$. Bien entendu, le nombre de mesures réalisées N est en pratique fini mais en principe aussi grand qu'on le désire. Les valeurs moyennes considérées sont alors données par

$$\langle x(t_1) \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i(t_1) = 0 \quad (1.26)$$

$$\langle x^2(t_1) \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i^2(t_1) \quad (1.27)$$

$$\langle x(t_1)x(t_2) \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i(t_1)x_i(t_2), \quad (1.28)$$

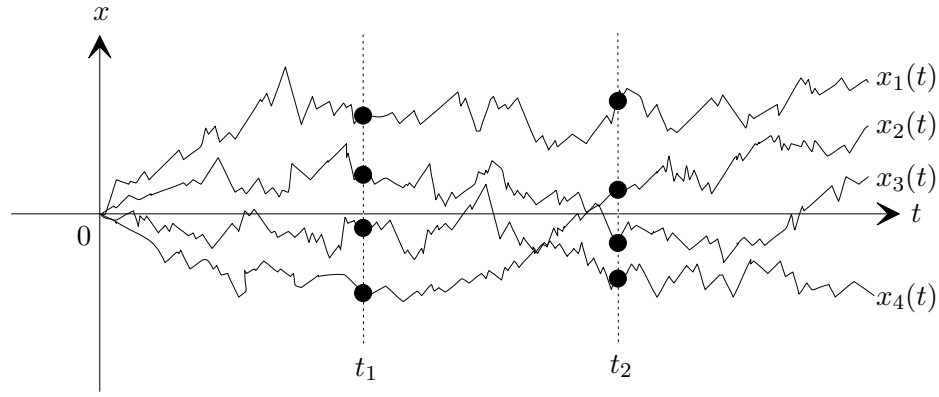


FIG. 1.6 – Réalisations $x_i(t)$ du processus brownien et moyenne empirique aux temps t_1 et t_2 .

ce qui justifie ainsi la notation $\langle x(t_1) \rangle$, $\langle x^2(t_1) \rangle$, ... adoptée en (1.22) et (1.23) pour les moments de la distribution de probabilité $P(x, t)$ (voir chapitre 2). L'expression (1.28) est appelée *corrélation du processus aux temps t_1 et t_2* .

Il existe une autre méthode, dite aux *différences finies*, pour déterminer la distribution de probabilité $P(x, t)$. En observant la réalisation du processus de la marche aléatoire de la figure 1.5, on constate que $P(n\Delta, k\tau)$ satisfait à l'équation aux différences finies

$$P(n\Delta, (k+1)\tau) = pP((n-1)\Delta, k\tau) + qP((n+1)\Delta, k\tau). \quad (1.29)$$

En effet, si on observe une particule en $n\Delta$ au temps $(k+1)\tau$, alors au pas de temps précédent cette dernière était soit en $(n-1)\Delta$, soit en $(n+1)\Delta$. Dans le premier cas, la particule s'est déplacée vers la droite avec probabilité p , tandis que pour le second cas elle s'est déplacée vers la gauche avec probabilité q . Étant donné que nous considérons le cas symétrique, alors $p = q = \frac{1}{2}$ et en soustrayant $P(n\Delta, k\tau)$ de chaque côté de l'égalité (1.29) on obtient

$$P(n\Delta, (k+1)\tau) - P(n\Delta, k\tau) = \frac{1}{2} \left(P((n+1)\Delta, k\tau) - 2P(n\Delta, k\tau) + P((n-1)\Delta, k\tau) \right). \quad (1.30)$$

En posant $x = n\Delta$, $t = k\tau$ on a

$$\frac{P(x, t + \tau) - P(x, t)}{\tau} = \underbrace{\frac{\Delta^2}{2\tau}}_{=D} \left(\frac{P(x + \Delta, t) - 2P(x, t) + P(x - \Delta, t)}{\Delta^2} \right), \quad (1.31)$$

qui dans la limite $\tau \rightarrow 0$ et $\Delta \rightarrow 0$ tend formellement vers l'équation de diffusion (1.17)

1.1.4 Relation de Einstein pour la constante de diffusion

Dans cette section on donne l'interprétation physique de la constante de diffusion D . Supposons qu'on ait N particules browniennes indépendantes (ou en interaction suffisamment faible pour pouvoir être négligée) dont la densité $n(x, t)$ est donnée par

$$n(x, t) = NP(x, t), \quad (1.32)$$

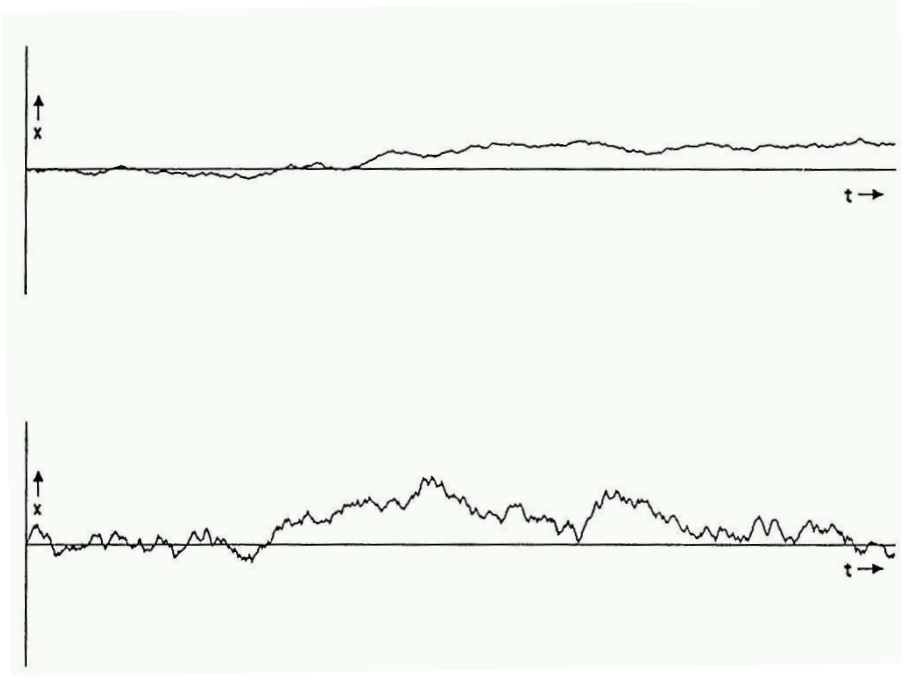


FIG. 1.7 – Simulation numérique d'un mouvement diffusif en une dimension pour $D = \frac{1}{2}$ (courbe du haut) et $D = 10$ (courbe du bas).

avec la normalisation $\int_{\mathbb{R}} dx n(x, t) = N$. Comme $P(x, t)$ satisfait l'équation de diffusion $\frac{\partial}{\partial t} P(x, t) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} P(x, t)$, alors il en est de même pour $n(x, t)$. Le courant de particules dû aux effets diffusifs est défini par la *loi de Fick*

$$j_D(x, t) = -D \frac{\partial}{\partial x} n(x, t), \quad (1.33)$$

de telle façon que l'équation de continuité soit vérifiée

$$\frac{\partial}{\partial t} n(x, t) + \frac{\partial}{\partial x} j_D(x, t) = 0. \quad (1.34)$$

Supposons à présent que les particules soient dans un champ constant, par exemple un champ gravifique, et que ces particules se trouvent dans un fluide visqueux donc subissent une friction proportionnelle à leur vitesse v . Soit γ la constante d'amortissement de la vitesse, $m\gamma$ le coefficient de friction, alors l'équation de Newton donne

$$m \frac{d}{dt} v(t) = -mg - m\gamma v(t). \quad (1.35)$$

Le champ de force produit un courant de particules $j_g(x, t)$ défini par

$$j_g(x, t) = n(x, t)v(t). \quad (1.36)$$

Remarquons que le recours à l'équation de Newton consiste en une description macroscopique, déterministe et non aléatoire du phénomène. Par contre, la loi de Fick traduit un phénomène diffusif, donc à caractère non déterministe et aléatoire.

Considérons à présent le *régime stationnaire*, caractérisé par l'*équilibre thermique*, dans lequel $\frac{d}{dt}v = 0$. Par conséquent, l'équation de Newton (1.35) permet d'obtenir l'expression $v = -\frac{g}{\gamma}$ pour la vitesse dans l'état stationnaire. En substituant cette dernière expression dans la définition (1.36) de $j_g(x, t)$, on obtient

$$j_g(x) = -\frac{gn(x)}{\gamma}. \quad (1.37)$$

D'autre part, à l'équilibre thermique dans le champ extérieur, la physique statistique de Gibbs s'applique. Par conséquent, $n(x)$ est donné par la formule barométrique

$$n(x) = n(x_0)e^{-\frac{V(x-x_0)}{k_B T}} = n(x_0)e^{-\frac{mg(x-x_0)}{k_B T}}, \quad (1.38)$$

avec k_B la constante de Boltzmann et $V(x) = mgx$ le potentiel gravifique. En insérant (1.38) dans la définition (1.33) du courant de diffusion $j_D(x, t)$ on obtient

$$j_D(x) = D\frac{mg n(x)}{k_B T}. \quad (1.39)$$

Le courant total

$$j(x, t) = j_g(x, t) + j_D(x, t). \quad (1.40)$$

a deux composantes, l'une due au champ de force g et l'autre due au gradient de densité. Or, l'équilibre correspond à un courant total nul. Ainsi, en insérant (1.37) et (1.39) dans (1.40), on obtient

$$j(x) = -\frac{gn(x)}{\gamma} + D\frac{mg n(x)}{k_B T} = 0, \quad (1.41)$$

ce qui mène finalement à la *relation de Einstein* pour la constante de diffusion D

$$\boxed{D = \frac{k_B T}{m\gamma}}. \quad (1.42)$$

Remarques

- (i) La constante de diffusion est indépendante du champ de gravitation g et plus généralement, comme on le vérifiera à plusieurs reprises, de la nature du champ de force agissant sur la particule brownienne. L'équation (1.42) est un exemple d'une relation fondamentale qui existe entre les fluctuations (représentées par le coefficient D) et la dissipation (représentée par le coefficient γ). C'est le germe de ce qu'on appelle une relation de fluctuation-dissipation. De plus amples explications sont fournies dans la section 7.4 à la page 150.
- (ii) Comme $k_B = \frac{R}{\mathcal{N}}$, avec \mathcal{N} le nombre d'Avogadro et R la constante des gaz parfaits, alors \mathcal{N} peut-être mesuré à partir du mouvement brownien. Le physicien français J. Perrin obtient en 1926 le prix Nobel de physique pour avoir déterminé le nombre d'Avogadro de plusieurs manières différentes, dont celle se basant sur la relation de Einstein, apportant ainsi une preuve de la nature atomique de la matière (voir [Wa]).

◇

1.1.5 Équation de Smoluchowski

Comment décrire le mouvement d'une particule brownienne dans un champ de forces ? Ce dernier exerce un effet de dérive que l'on peut simuler par une marche aléatoire asymétrique $p \neq q$.

Supposons pour commencer que le champ de force est constant et posons $p = \frac{1}{2} + \alpha\Delta$, $q = \frac{1}{2} - \alpha\Delta$, avec α une constante indépendante de la position. Dérivons l'équation à laquelle satisfait la densité de probabilité $P(x, t)$ dans la limite $\Delta \rightarrow 0$ et $\tau \rightarrow 0$. Pour cela, reprenons l'équation (1.29) en remplaçant les valeurs de p et q . En soustrayant $P(n\Delta, k\tau)$ de chaque côté de l'égalité, on obtient

$$P(n\Delta, (k+1)\tau) - P(n\Delta, k\tau) = \frac{1}{2} \left(P((n+1)\Delta, k\tau) - 2P(n\Delta, k\tau) + P((n-1)\Delta, k\tau) \right) - \alpha\Delta \left(P((n+1)\Delta, k\tau) - P((n-1)\Delta, k\tau) \right). \quad (1.43)$$

À nouveau, en divisant par τ et en posant $\frac{\Delta^2}{2\tau} = D$ pour ensuite faire la limite $\Delta \rightarrow 0$ et $\tau \rightarrow 0$, on obtient l'équation cherchée

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x, t) = -4\alpha D \frac{\partial}{\partial x} P(x, t) + D \frac{\partial^2}{\partial x^2} P(x, t). \quad (1.44)$$

Considérons maintenant un champ inhomogène, c'est-à-dire $\alpha = \alpha(n\Delta)$ dépend du site $n\Delta$. Dans ce cas $p(n\Delta) = \frac{1}{2} + \alpha(n\Delta)\Delta$, $q(n\Delta) = \frac{1}{2} - \alpha(n\Delta)\Delta$, et la densité de probabilité $P(x, t)$ obéit à l'équation

$$P(n\Delta, (k+1)\tau) = p((n-1)\Delta)P((n-1)\Delta, k\tau) + q((n+1)\Delta)P((n+1)\Delta, k\tau), \quad (1.45)$$

ce qui se réécrit sous la forme

$$P(n\Delta, (k+1)\tau) - P(n\Delta, k\tau) = \frac{1}{2} \left(P((n+1)\Delta, k\tau) - 2P(n\Delta, k\tau) + P((n-1)\Delta, k\tau) \right) - \Delta \left(\alpha((n+1)\Delta)P((n+1)\Delta, k\tau) - \alpha((n-1)\Delta)\Delta P((n-1)\Delta, k\tau) \right), \quad (1.46)$$

qui dans la limite $\Delta \rightarrow 0$ et $\tau \rightarrow 0$ se réduit à

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x, t) = -4D \frac{\partial}{\partial x} \left(\alpha(x)P(x, t) \right) + D \frac{\partial^2}{\partial x^2} P(x, t). \quad (1.47)$$

Ceci donne l'idée, pour des raisons de dimensions, de poser $4D \alpha(x) = \frac{F(x)}{m\gamma}$ où $F(x)$ est la force² agissant sur la particule, et d'écrire en général

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t} P(x, t) = -\frac{1}{m\gamma} \frac{\partial}{\partial x} \left(F(x)P(x, t) \right) + D \frac{\partial^2}{\partial x^2} P(x, t).} \quad (1.48)$$

Cette dernière équation est dite *équation de Smoluchowski*, du nom de celui qui l'a établie en 1906 pour décrire la distribution de probabilité d'une particule brownienne dans un milieu inhomogène.

²Notons M pour une masse, L une longueur et T un temps. La dimension de $D\alpha(x)$ est $[\frac{L}{T^2}]$, γ est une constante de dimension $[\frac{1}{T}]$, si bien que $[F(x)] = [m\gamma D\alpha(x)] = [\frac{ML}{T^2}]$ a les dimensions d'une force.

Remarque Les équations (1.44) et (1.48) sont des cas particuliers de l'équation de Fokker-Planck (voir les sections 3.1 à la page 43 et 3.2.1 à la page 46). L'interprétation de $F(x)$ comme champ de force sera confirmée par l'étude de l'équation de Kramers (voir la section 3.4.1). \diamond

Nous désirons donner la solution de l'équation de Smoluchowski (1.48) avec une force de gravitation $F(x) = -mg$, puis une force harmonique $F(x) = -\kappa x$. Dans ces deux cas, on va encore trouver des solutions gaussiennes de la forme

$$P(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma(t)}} e^{-\frac{(x-a(t))^2}{2\sigma(t)}}, \quad (1.49)$$

où la valeur moyenne $\langle x \rangle = a(t)$ et l'écart-type $\langle (x - a(t))^2 \rangle = \sigma(t)$ dépendent du temps. Les moments de la gaussienne (1.49) sont

$$\langle x(t) \rangle = \int_{\mathbb{R}} dx x P(x, t) = a(t), \quad (1.50)$$

$$\langle (x(t) - a(t))^2 \rangle = \langle x^2(t) \rangle - a^2(t) = \int_{\mathbb{R}} dx x^2 P(x, t) - \left(\int_{\mathbb{R}} dx x P(x, t) \right)^2 = \sigma(t). \quad (1.51)$$

Pour déterminer $a(t)$ et $\sigma(t)$, il suffit d'écrire leur équation du mouvement. On a par intégration par parties

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle x(t) \rangle &\stackrel{(1.50)}{=} \int_{\mathbb{R}} dx x \frac{\partial}{\partial t} P(x, t) \\ &\stackrel{(1.48)}{=} -\frac{1}{m\gamma} \int_{\mathbb{R}} dx x \frac{\partial}{\partial x} (F(x)P(x, t)) + D \int_{\mathbb{R}} dx x \frac{\partial^2}{\partial x^2} P(x, t) \\ &= \frac{1}{m\gamma} \int_{\mathbb{R}} dx F(x) P(x, t) - \frac{1}{m\gamma} \underbrace{x F(x) P(x, t) \Big|_{-\infty}^{\infty}}_{=0} \\ &\quad - D \underbrace{\int_{\mathbb{R}} dx \frac{\partial}{\partial x} P(x, t)}_{=P(x,t)|_{-\infty}^{\infty}=0} + D \underbrace{x \frac{\partial}{\partial x} P(x, t) \Big|_{-\infty}^{\infty}}_{=0}, \end{aligned} \quad (1.52)$$

en supposant que $P(x, t)$ et sa dérivée s'annule suffisamment rapidement à l'infini (ce qui est le cas pour la gaussienne (1.49)). On procède de façon similaire avec $\frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle (t)$ pour finalement obtenir les équations

$$\frac{d}{dt} \langle x(t) \rangle = \frac{1}{m\gamma} \langle F(x(t)) \rangle \quad (1.53)$$

$$\frac{d}{dt} \langle x^2(t) \rangle = \frac{2}{m\gamma} \langle x(t)F(x(t)) \rangle + 2D. \quad (1.54)$$

Les conditions initiales caractérisant une particule se trouvant en x_0 au temps $t = 0$ sont $a(t = 0) = x_0$ et $\sigma(t = 0) = 0$.

(i) Force de gravitation : $F(x) = -mg$. Les équations du mouvement (1.53) et (1.54) deviennent

$$\frac{d}{dt} \langle x(t) \rangle = -\frac{g}{\gamma} \quad (1.55)$$

$$\frac{d}{dt} \langle x^2(t) \rangle = -\frac{2g}{\gamma} \langle x(t) \rangle + 2D, \quad (1.56)$$

ce qui, avec les conditions initiales $\langle x(0) \rangle = x_0$ et $\langle x^2(0) \rangle = x_0^2$, donne

$$\langle x(t) \rangle = x_0 - \frac{g}{\gamma}t, \quad (1.57)$$

$$\langle x^2(t) \rangle = \left(x_0 - \frac{g}{\gamma}t\right)^2 + 2Dt, \quad (1.58)$$

d'où $a(t) = x_0 - \frac{g}{\gamma}t$ et $\sigma(t) = 2Dt$, par conséquent

$$P(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp \left[-\frac{(x - x_0 + gt/\gamma)^2}{4Dt} \right] \quad (1.59)$$

décrit une particule en translation uniforme dans le fluide infiniment étendu avec une dispersion $2Dt$ autour de sa position moyenne $x_0 - \frac{g}{\gamma}t$. Il n'y a donc pas d'état stationnaire (contrairement au cas traité dans la section 1.1.4 où le fluide était supposé résider dans le demi-espace $x \geq 0$).

(ii) Force harmonique : $F(x) = -\kappa x$. Les équations du mouvement (1.53) et (1.54) deviennent

$$\frac{d}{dt} \langle x(t) \rangle = -\frac{\kappa}{m\gamma} \langle x(t) \rangle, \quad (1.60)$$

$$\frac{d}{dt} \langle x^2(t) \rangle = -\frac{2\kappa}{m\gamma} \langle x^2(t) \rangle + 2D. \quad (1.61)$$

Avec condition initiale $\langle x(0) \rangle = x_0$ l'équation (1.60) a pour solution

$$\langle x(t) \rangle = x_0 e^{-\frac{\kappa}{m\gamma}t} = a(t). \quad (1.62)$$

On vérifie que la forme d'essai $\langle x^2(t) \rangle = A(t)e^{-\frac{2\kappa}{m\gamma}t}$ est solution de l'équation (1.61) sous la condition

$$\frac{d}{dt} A(t) = 2De^{\frac{2\kappa}{m\gamma}t}, \quad (1.63)$$

d'où

$$A(t) = \frac{Dm\gamma}{\kappa} e^{\frac{2\kappa}{m\gamma}t} + C, \quad (1.64)$$

avec $C \in \mathbb{R}$ une constante. En utilisant la condition initiale $\langle x^2(0) \rangle = x_0^2$ on détermine la constante $C = x_0^2 - \frac{Dm\gamma}{\kappa}$, donc

$$\langle x^2(t) \rangle = \frac{Dm\gamma}{\kappa} \left(1 - e^{-\frac{2\kappa}{m\gamma}t}\right) + x_0^2 e^{-\frac{2\kappa}{m\gamma}t}. \quad (1.65)$$

Les équations (1.62) et (1.65) donnent

$$\sigma(t) = \langle x^2(t) \rangle - \langle x(t) \rangle^2 = \frac{Dm\gamma}{\kappa} \left(1 - e^{-\frac{2\kappa}{m\gamma}t}\right), \quad (1.66)$$

et par conséquent en insérant (1.66) et (1.62) dans la distribution de probabilité générale (1.49) on obtient

$$P(x, t) = \sqrt{\frac{\kappa}{2\pi Dm\gamma \left(1 - e^{-\frac{2\kappa}{m\gamma}t}\right)}} \exp \left[-\frac{\kappa \left(x - x_0 e^{-\frac{\kappa}{m\gamma}t}\right)^2}{2Dm\gamma \left(1 - e^{-\frac{2\kappa}{m\gamma}t}\right)} \right]. \quad (1.67)$$

On voit qu'un état stationnaire est atteint pour des temps infinis

$$\lim_{t \rightarrow \infty} P(x, t) = \sqrt{\frac{\kappa}{2\pi D m \gamma}} \exp\left(-\frac{\kappa}{2m\gamma D} x^2\right). \quad (1.68)$$

Comme $\frac{1}{2}\kappa x^2$ est l'énergie potentielle de l'oscillateur harmonique, la distribution (1.68) s'identifie à la distribution thermique de l'oscillateur $P(x, t) \propto \exp\left[-\frac{V(x)}{k_B T}\right]$ si $D = \frac{k_B T}{m\gamma}$, ce qui impose à nouveau la relation de Einstein.

1.1.6 Chaîne moléculaire aléatoire et chemin brownien

Les chemins browniens sont susceptibles de recevoir beaucoup d'interprétations variées en physique. Voici un exemple.

On considère une chaîne moléculaire composée de $N + 1$ monomères, une extrémité de la chaîne étant fixée à l'origine, l'autre se trouvant au point $\mathbf{r} \in \mathbb{R}^3$. On suppose

- (i) Deux monomères consécutifs sont à distance fixe a , et la position \mathbf{r}_j du $j^{\text{ème}}$ monomère ne dépend que de celle du monomère précédent en \mathbf{r}_{j-1} .
- (ii) Toutes les orientations d'un monomère relativement au précédent sont équiprobables, c'est-à-dire

$$P(\mathbf{r}_{j-1}|\mathbf{r}_j) = P(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j-1}| = a) = \frac{1}{4\pi a^2} \delta(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j-1}| - a), \quad (1.69)$$

où $P(\mathbf{r}_{j-1}|\mathbf{r}_j)$ désigne la probabilité conditionnelle de trouver le $j^{\text{ème}}$ monomère en \mathbf{r}_j , sachant que le précédent est en \mathbf{r}_{j-1} . Cette dernière probabilité est normalisée par rapport à \mathbf{r}_j sur la surface de la sphère de rayon a centrée en \mathbf{r}_{j-1} .

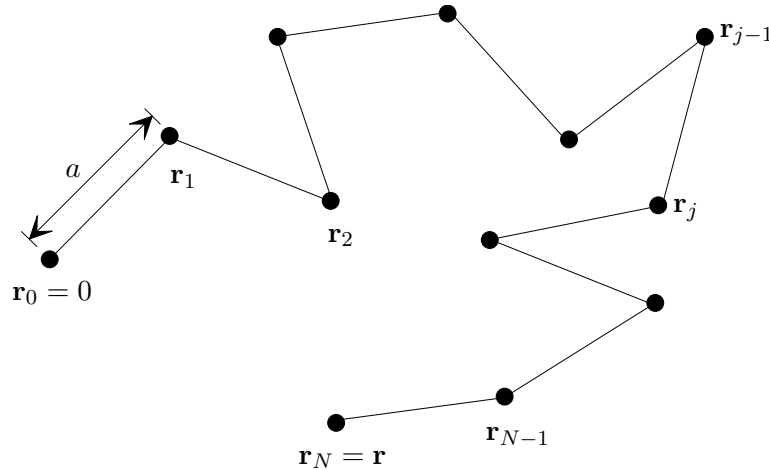


FIG. 1.8 – Polymère formé de $N + 1$ monomères espacés d'une distance a .

Nous désirons trouver la distribution $P_N(\mathbf{r})$ qui donne la probabilité d'avoir une chaîne de longueur N se terminant en \mathbf{r} . En vertu de l'hypothèse d'indépendance (i), la probabilité d'une configuration de la chaîne $\mathbf{r}_0 = 0, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N = \mathbf{r}$ est

$$W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N-1}, \mathbf{r}) = P(\mathbf{r}_1) P(\mathbf{r}_1|\mathbf{r}_2) \dots P(\mathbf{r}_{N-2}|\mathbf{r}_{N-1}) P(\mathbf{r}_{N-1}|\mathbf{r}), \quad (1.70)$$

avec $P(\mathbf{r}_{j-1}|\mathbf{r}_j)$ donné par (1.69). La distribution de probabilité $P_N(\mathbf{r})$ d'une chaîne de longueur Na aboutissant en \mathbf{r} s'obtiendra de (1.70) en sommant sur toutes les positions des monomères 1 à $N-1$

$$\begin{aligned}
P_N(\mathbf{r}) &= \int_{\mathbb{R}^{3 \times (N-1)}} d^3\mathbf{r}_1 \dots d^3\mathbf{r}_{N-1} W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N-1}, \mathbf{r}_N) \\
&\stackrel{(1.70)}{=} \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{r}_1 P(\mathbf{r}_1) \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{r}_2 P(\mathbf{r}_1|\mathbf{r}_2) \dots \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{r}_{N-1} P(\mathbf{r}_{N-2}|\mathbf{r}_{N-1}) P(\mathbf{r}_{N-1}|\mathbf{r}) \\
&\stackrel{(1.69)}{=} \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{r}_1 \frac{1}{4\pi a^2} \delta(|\mathbf{r}_1| - a) \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{r}_2 \frac{1}{4\pi a^2} \delta(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1| - a) \times \dots \\
&\quad \dots \times \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{r}_{N-1} \frac{1}{4\pi a^2} \delta(|\mathbf{r}_{N-1} - \mathbf{r}_{N-2}| - a) \frac{1}{4\pi a^2} \delta(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_{N-1}| - a). \quad (1.71)
\end{aligned}$$

Il s'agit d'un produit de convolution multiple qui se factorise dans la représentation de Fourier. Le détail du calcul est comme suit. Soit le changement de variables qui permet de découpler les intégrales

$$\begin{pmatrix} \mathbf{x}_1 \\ \mathbf{x}_2 \\ \vdots \\ \mathbf{x}_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{r}_1 \\ \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 \\ \vdots \\ \mathbf{r} - \mathbf{r}_{N-1} \end{pmatrix}, \quad (1.72)$$

alors $\mathbf{r}_i = \sum_{j=1}^i \mathbf{x}_j \forall i = 1, \dots, N$, et on vérifie que le jacobien de la transformation $d^3\mathbf{r}_1 \dots d^3\mathbf{r}_{N-1} = J d^3\mathbf{x}_1 \dots d^3\mathbf{x}_{N-1}$ est $J = 1$. Soit $\mathbf{k} \in \mathbb{R}^3$, alors en utilisant $\mathbf{r} = \sum_{i=1}^N \mathbf{x}_i$ la transformée de Fourier $\tilde{P}_N(\mathbf{k})$ de $P_N(\mathbf{r})$ est

$$\begin{aligned}
\tilde{P}_N(\mathbf{k}) &= \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{r} P_N(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \\
&\stackrel{(1.71)}{=} \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{x}_1 \frac{\delta(|\mathbf{x}_1| - a)}{4\pi a^2} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}_1} \dots \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{x}_{N-1} \frac{\delta(|\mathbf{x}_{N-1}| - a)}{4\pi a^2} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}_{N-1}} \times \\
&\quad \times \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{x}_N \frac{\delta(|\mathbf{x}_N| - a)}{4\pi a^2} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}_N} \\
&= \left(\int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{x} \frac{\delta(|\mathbf{x}| - a)}{4\pi a^2} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \right)^N, \quad (1.73)
\end{aligned}$$

ce qui donne par passage en coordonnées sphériques

$$\begin{aligned}
\tilde{P}_N(\mathbf{k}) &= \left(\frac{1}{4\pi a^2} \int_0^\infty dr r^2 \delta(r - a) \int_0^\pi d\theta \sin(\theta) e^{-i|\mathbf{k}|r \cos(\theta)} \int_0^{2\pi} d\varphi \right)^N \\
&\stackrel{x=-\cos(\theta)}{=} \left(\frac{1}{2} \int_{-1}^1 dx e^{i|\mathbf{k}|ax} \right)^N \\
&= \left(\frac{\sin(|\mathbf{k}|a)}{|\mathbf{k}|a} \right)^N. \quad (1.74)
\end{aligned}$$

Par transformée de Fourier inverse

$$P_N(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{k} \left(\frac{\sin(|\mathbf{k}|a)}{|\mathbf{k}|a} \right)^N e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (1.75)$$

En pratique un polymère est formé de $N \gg 1$ monomères, donc on va prendre le comportement asymptotique $N \rightarrow \infty$ de (1.75). Comme $\left| \frac{\sin(x)}{x} \right| < 1$ pour tout $x \neq 0$, alors

$\lim_{N \rightarrow \infty} \left(\frac{\sin(x)}{x} \right)^N = 0$, et donc la contribution dominante de l'intégrand pour N grand provient du voisinage $|\mathbf{k}| = 0$ ce qui permet d'écrire

$$\frac{\sin(|\mathbf{k}|a)}{|\mathbf{k}|a} = 1 - \frac{(|\mathbf{k}|a)^2}{6} + \mathcal{O}(|\mathbf{k}|^4). \quad (1.76)$$

Négligeant le reste d'ordre $|\mathbf{k}|^4$, en insérant (1.76) dans (1.75) et en utilisant $\ln(1+x) = x + \mathcal{O}(x^2)$ on obtient

$$\begin{aligned} P_N(\mathbf{r}) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{k} e^{N \ln\left(\frac{\sin(|\mathbf{k}|a)}{|\mathbf{k}|a}\right)} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \\ &\stackrel{(1.76)}{\simeq} \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{k} e^{N \ln\left(1 - \frac{(|\mathbf{k}|a)^2}{6}\right)} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \\ &\simeq \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{k} e^{-N \frac{|\mathbf{k}|^2 a^2}{6}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \\ &= \prod_{j=1}^3 \frac{1}{2\pi} \int_{\mathbb{R}} dk e^{-\frac{Na^2}{6} k^2 + ikr_j}, \end{aligned} \quad (1.77)$$

qui en utilisant la relation générale (1.15) devient finalement pour $N \gg 1$

$$P_N(\mathbf{r}) = \left(\frac{3}{2\pi Na^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{3}{2Na^2} |\mathbf{r}|^2}. \quad (1.78)$$

En comparant (1.78) et (1.21) on en déduit que la constante de diffusion est $D = \frac{a^2}{6}$ alors que le "temps" est $t - t_0 = N$, et $\langle \mathbf{r}^2 \rangle = \frac{Na^2}{3}$ traduit un comportement diffusif. L'écart-quadratique moyen se comporte donc comme \sqrt{Na} , et non comme la longueur de la chaîne Na . Ainsi, dans la limite continue, la chaîne peut être assimilée à un chemin brownien à trois dimensions. Cette analogie sera reprise dans la section 3.7.3.

1.2 Mouvement brownien au sens de Langevin

1.2.1 Équation de Langevin et force aléatoire

La théorie de Einstein n'est pas dynamique au sens de Newton (il n'y a pas de notion de vitesse et d'accélération) et le concept de force est introduit par Smoluchowski de façon ad hoc, dans un contexte probabiliste. L'idée principale de Langevin est que les équations de la mécanique restent valables *en moyenne*. Ainsi, pour une particule dans un milieu avec coefficient de friction γ , on écrit

$$\frac{d}{dt} \langle v(t) \rangle = -\gamma \langle v(t) \rangle, \quad (1.79)$$

avec $\langle v(t) \rangle = \frac{d}{dt} \langle x(t) \rangle$. La moyenne $\langle \cdot \rangle$ est une moyenne réalisée sur toutes les trajectoires possibles d'une particule, soumise à un champ de force aléatoire $f(t)$. L'équation qui gouverne la trajectoire de la particule soumise à une réalisation de la force $f(t)$ est alors

$$m \frac{d}{dt} v(t) = -m\gamma v(t) + f(t), \quad (1.80)$$

On choisit la force $f(t)$ agissant sur la particule de façon à modéliser l'effet des collisions microscopiques. Il s'agit donc d'une force inconnue, compliquée et non reproductible que l'on va traiter de façon aléatoire. Supposons avoir $N \gg 1$ réalisations de la force $f(t)$, notées $f_1(t), f_2(t), \dots, f_N(t)$, alors l'équation (1.80) fournira les N solutions $v_1(t), v_2(t), \dots, v_N(t)$, ce qui permet de réaliser les moyennes en question. Quelles sont les propriétés statistiques de $f(t)$?

Hypothèse 1.1 *Étant donné que la friction est déjà prise en compte dans (1.80) et que $f(t)$ n'inclut que les effets aléatoires dus aux collisions dans un espace isotrope et homogène, alors sa moyenne doit être nulle*

$$\langle f(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f_i(t) = 0. \quad (1.81)$$

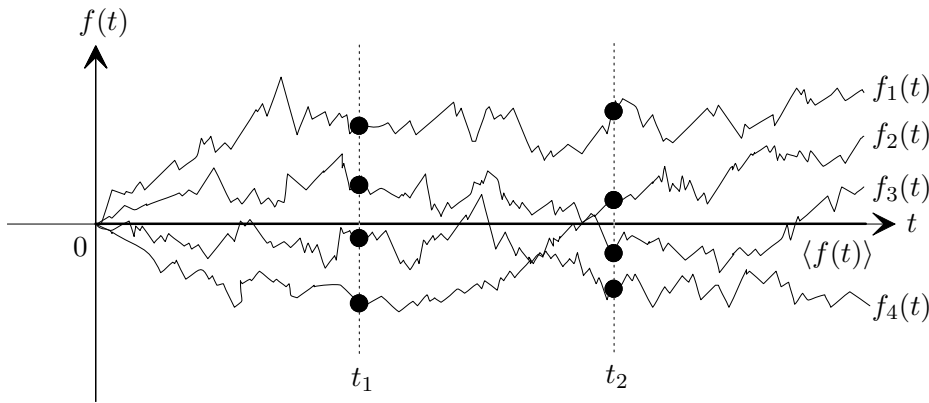


FIG. 1.9 – $N \gg 1$ réalisations de la force $f_1(t), f_2(t), \dots, f_N(t)$, et force moyenne nulle $\langle f(t) \rangle$ (courbe épaisse confondue avec l'abscisse).

En effet, en exploitant cette hypothèse on obtient bien (1.79) de (1.80). Par conséquent, en moyenne l'effet des collisions simulé par $f(t)$ est nul, et la seule force systématique que ressent la particule est la friction. Ainsi

$$\langle v(t) \rangle = v_0 e^{-\gamma t}, \quad (1.82)$$

et avec la condition initiale $x_0 = 0$ la position moyenne est

$$\langle x(t) \rangle_{v_0} = \int_0^t d\tau \langle v(\tau) \rangle = v_0 \frac{1 - e^{-\gamma t}}{\gamma}, \quad (1.83)$$

avec $\langle v(0) \rangle = v_0$.

La corrélation de la force entre les temps t_1 et t_2 est définie par

$$\langle f(t_1) f(t_2) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f_i(t_1) f_i(t_2) \quad (1.84)$$

et son temps de corrélation t_c est l'intervalle de temps pendant lequel cette quantité est non nulle.

Hypothèse 1.2 Comme $f(t)$ varie à l'échelle du temps de collision microscopique, son temps de corrélation t_c est beaucoup plus petit que le temps de relaxation de la vitesse γ^{-1} ,

$$t_c \ll \gamma^{-1}; \quad (1.85)$$

c'est-à-dire que $f(t_1)$ et $f(t_2)$ sont des variables aléatoires indépendantes dès que $|t_1 - t_2| > t_c$. On idéalise cette situation en postulant que la corrélation entre $f(t_1)$ et $f(t_2)$ est nulle si $t_1 \neq t_2$, c'est-à-dire que la corrélation est instantanée

$$\langle f(t_1)f(t_2) \rangle = C \delta(t_1 - t_2), \quad (1.86)$$

avec $C \in \mathbb{R}$ une constante.

Étant donné que le problème des valeurs moyennes est résolu par les équations (1.82) et (1.83), étudions les fluctuations de vitesse.

1.2.2 Fluctuations des vitesses

La solution de (1.80) avec $v(0) = v_0$ est

$$v(t) = v_0 e^{-\gamma t} + \frac{1}{m} \int_0^t ds e^{-\gamma(t-s)} f(s). \quad (1.87)$$

Ainsi, en tenant compte de l'hypothèse 1.1 assurant $\langle f(t) \rangle = 0$ on a

$$\begin{aligned} \langle v(t_1)v(t_2) \rangle_{v_0} &= \frac{1}{m^2} \int_0^{t_1} ds_1 \int_0^{t_2} ds_2 e^{-\gamma(t_1-s_1)} e^{-\gamma(t_2-s_2)} \underbrace{\langle f(s_1)f(s_2) \rangle}_{\stackrel{(1.86)}{=} C\delta(s_1-s_2)} + v_0^2 e^{-\gamma(t_1+t_2)}. \end{aligned} \quad (1.88)$$

On calcule

$$\begin{aligned} &\int_0^{t_1} ds_1 \int_0^{t_2} ds_2 e^{\gamma(s_1+s_2)} \delta(s_1 - s_2) \\ &= \int_0^\infty ds_1 \int_0^\infty ds_2 e^{\gamma(s_1+s_2)} \theta(t_1 - s_1) \theta(t_2 - s_2) \delta(s_1 - s_2) \\ &= \int_0^\infty ds_1 e^{2\gamma s_1} \underbrace{\theta(t_1 - s_1) \theta(t_2 - s_1)}_{=\theta(\min(t_1, t_2) - s_1)} \\ &= \int_0^{\min(t_1, t_2)} ds_1 e^{2\gamma s_1} \\ &= \frac{1}{2\gamma} \left(e^{2\gamma \min(t_1, t_2)} - 1 \right). \end{aligned} \quad (1.89)$$

En insérant (1.89) dans (1.88) on obtient en utilisant $t_1 + t_2 - 2 \min(t_1, t_2) = |t_1 - t_2|$

$$\langle v(t_1)v(t_2) \rangle_{v_0} = \frac{C}{2\gamma m^2} \left(e^{-\gamma|t_1-t_2|} - e^{-\gamma(t_1+t_2)} \right) + v_0^2 e^{-\gamma(t_1+t_2)}. \quad (1.90)$$

En particulier pour $t_1 = t_2 = t$ on a

$$\boxed{\langle v^2(t) \rangle_{v_0} = \frac{C}{2\gamma m^2} \left(1 - e^{-2\gamma t} \right) + v_0^2 e^{-2\gamma t}.} \quad (1.91)$$

L'indice v_0 rappelle que la vitesse initiale n'est pas aléatoire, mais fixée à v_0 .

Pour déterminer C , on pose que la particule approche l'équilibre thermique pour $t \rightarrow \infty$, par conséquent l'équipartition de l'énergie donne

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2} m \langle v^2(t) \rangle = \frac{1}{2} k_B T. \quad (1.92)$$

D'autre part, on tire de l'équation (1.91)

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2} m \langle v^2(t) \rangle = \frac{C}{4\gamma m}. \quad (1.93)$$

En égalant (1.92) et (1.93) on tire la constante C

$$C = 2m\gamma k_B T. \quad (1.94)$$

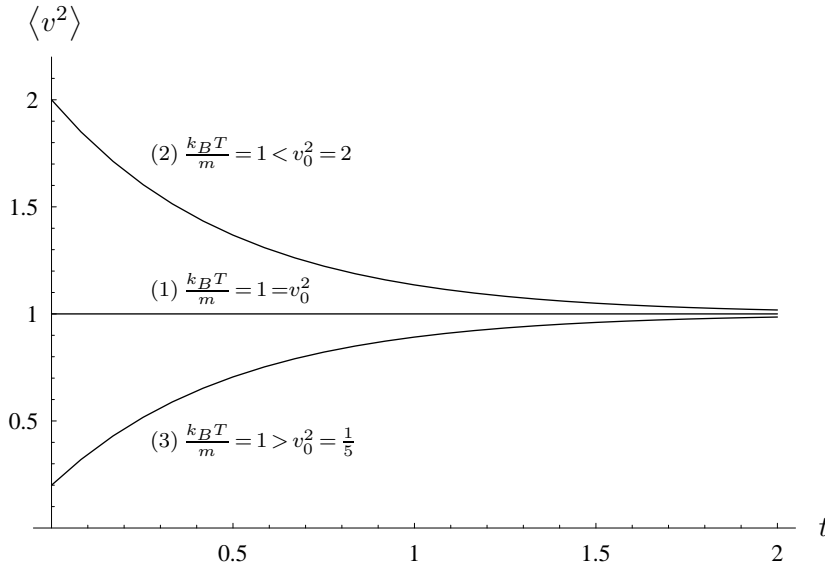


FIG. 1.10 – Représentation adimensionnelle de $\langle v^2 \rangle_{v_0}(t)$ pour une température fixée $\frac{k_B T}{m} = \bar{v}^2 = 1$ (droite (1)), $\bar{v}^2 < v_0^2 = 2$ (courbe (2)) et $\bar{v}^2 > v_0^2 = \frac{1}{5}$ (courbe (3)). La droite (1) représente le cas où la vitesse initiale v_0 est exactement la vitesse d'équilibre. La courbe (2) représente le cas où la vitesse v_0 est supérieure à la vitesse d'équilibre, tandis que pour (3) v_0 y est inférieure. Ce dernier cas correspond à une vitesse v_0 tellement faible que les fluctuations thermiques accélèrent la particule.

Avec la valeur de C trouvée, l'équation de Langevin devient

$$\frac{d}{dt}v(t) = -\gamma v(t) + \sqrt{\frac{2\gamma k_B T}{m}} f(t), \quad (1.95)$$

avec $\langle f(t_1)f(t_2) \rangle = \delta(t_1 - t_2)$. Le processus de Langevin décrit la thermalisation d'une particule de vitesse initiale v_0 .

1.2.3 Fluctuations des positions

On s'intéresse maintenant à la fluctuation des positions, et plus spécifiquement, supposant $x_0 = 0$, à l'écart quadratique moyen $\langle x^2 \rangle_{v_0}(t)$. Notons $\beta = (k_B T)^{-1}$, alors en utilisant (1.94) et (1.90) on a

$$\begin{aligned}
\langle x^2(t) \rangle_{v_0} &= \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \langle v(t_1)v(t_2) \rangle_{v_0} \\
&\stackrel{(1.90)}{=} \frac{1}{\beta m} \left[\underbrace{\int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 e^{-\gamma|t_1-t_2|}}_{=2 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 e^{-\gamma(t_1-t_2)}} - \left(\int_0^t dt_1 e^{-\gamma t_1} \right)^2 \right] + v_0^2 \left(\int_0^t dt_1 e^{-\gamma t_1} \right)^2 \\
&= \frac{1}{\beta m} \left[2 \left(\frac{t}{\gamma} + \frac{e^{-\gamma t} - 1}{\gamma^2} \right) - \left(\frac{1}{\gamma} (e^{-\gamma t} - 1) \right)^2 \right] + v_0^2 \left(\frac{1}{\gamma} (e^{-\gamma t} - 1) \right)^2 \\
&= \frac{2}{\beta m \gamma} t + \frac{1}{\beta m \gamma^2} (4e^{-\gamma t} - e^{-2\gamma t} - 3) + v_0^2 \left(\frac{1}{\gamma} (e^{-\gamma t} - 1) \right)^2, \tag{1.96}
\end{aligned}$$

qui décrit l'écart quadratique moyen de la position d'une particule de conditions initiales $\{x_0 = 0, v_0\}$ dans un fluide à l'équilibre thermique.

En développant les deux premiers termes de (1.96) pour t petit, on voit qu'ils ne contribuent pas jusqu'à l'ordre t^3 , ainsi

$$\langle x^2(t) \rangle_{v_0} \stackrel{t \rightarrow 0}{\simeq} (v_0 t)^2, \tag{1.97}$$

et pour les temps longs,

$$\langle x^2(t) \rangle_{v_0} \stackrel{t \rightarrow \infty}{\simeq} \frac{2}{\beta m \gamma} t = 2Dt. \tag{1.98}$$

Pour $t \rightarrow 0$, on trouve la loi du mouvement balistique $x(t) \sim v_0 t$ car si le temps t est suffisamment petit ($t < t_c$), il n'y a pas encore eu de collisions.

Pour $t \rightarrow \infty$, le temps est suffisamment grand pour qu'il y ait eu beaucoup de collisions et on retrouve la loi de diffusion de Einstein (1.23). En particulier, (1.98) montre que la constante de diffusion $D = \frac{1}{\beta m \gamma}$ prend à nouveau la valeur prédite par Einstein.

La théorie de Langevin interpole donc entre le comportement balistique et diffusif.

Dans cette analyse, nous avons attribué à la particule une vitesse initiale v_0 bien déterminée. Si ce n'est pas le cas, la particule étant à tout instant immergée dans le fluide à l'équilibre, il est naturel de remplacer v_0^2 par sa moyenne thermique $1/(\beta m)$. Les relations (1.90), (1.91) et (1.96) deviennent alors compte tenu de (1.94) (supprimant alors l'indice v_0)

$$\langle v(t_1)v(t_2) \rangle = \frac{1}{\beta m} e^{-\gamma|t_2-t_1|} \tag{1.99}$$

$$\frac{m}{2} \langle v^2(t) \rangle = \frac{1}{2\beta} \tag{1.100}$$

$$\langle x^2(t) \rangle = \frac{2}{\beta m \gamma^2} (\gamma t + e^{-\gamma t} - 1) \tag{1.101}$$

On voit que la corrélation des vitesses tend exponentiellement vite vers zéro et que l'énergie cinétique moyenne reste stationnaire au cours du temps.

Chapitre 2

Processus stochastiques

2.1 Introduction

Tout processus dont l'évolution temporelle peut être analysée en termes de probabilité est dit processus stochastique. La notion de processus stochastique est donc très générale. Le processus peut être vectoriel, à valeurs discrètes ou continues. Il se manifeste par l'observation d'une grandeur $\mathbf{x}(t)$ variable au cours du temps t . Par exemple, $\mathbf{x}(t)$ peut être la coordonnée d'une particule brownienne, la position d'un piston soumis au choc des molécules d'un gaz, la concentration d'une substance chimique, le nombre de photons absorbés ou émis par un atome, les valeurs boursières, ou encore le nombre de personnes attendant au bas d'une file de télésiège. Il s'agit souvent d'une observable macroscopique soumise aux effets d'un grand nombre de variables microscopiques.

Comment analyser en pratique un processus stochastique ? Nous traitons par la suite le cas d'un processus scalaire continu.¹ On répète une succession de N expériences avec la même condition initiale $x(t_0) = x_0$. On obtient ainsi N réalisations du processus. Étant donné que nous décrivons le processus en termes de probabilité, il faut trouver un moyen de construire les distributions de probabilité à partir de l'expérience. Pour ce faire, considérons une séquence de temps t_0, t_1, \dots, t_n . L'idée est alors de prendre au temps t_j un petit intervalle $I_j = [x_j, x_j + dx_j]$, et de regarder le nombre de réalisations qui passent dans cet intervalle au temps t_j . La probabilité qu'une réalisation prenne une valeur entre x_j et $x_j + dx_j$ s'obtiendra alors naturellement comme le nombre de réalisations passant par I_j divisé par le nombre total de réalisations. Ceci conduit aux définitions suivantes.

2.1.1 Probabilités absolues et conditionnelles

Soient n intervalles $I_j = [x_j, x_j + dx_j]$, $j = 1, \dots, n$, $n = 1, 2, \dots$. Nous définissons les distributions de probabilité jointes du processus par

$$\begin{aligned} W(x_1, t_1; \dots; x_n, t_n) dx_1 \dots dx_n &= \text{probabilité de trouver } \{x(t_1) \in I_1, \dots, x(t_n) \in I_n\} \\ &= \frac{\text{nb. de réalisation qui passent dans } I_1, \dots, I_n}{\text{nb. total de réalisations}}, \end{aligned} \quad (2.1)$$

avec $t_i \neq t_j \forall i \neq j$ et $i, j \leq n$, $n = 1, 2, \dots$

¹Les définitions se généralisent aisément aux processus vectoriels ou à valeur discrète.

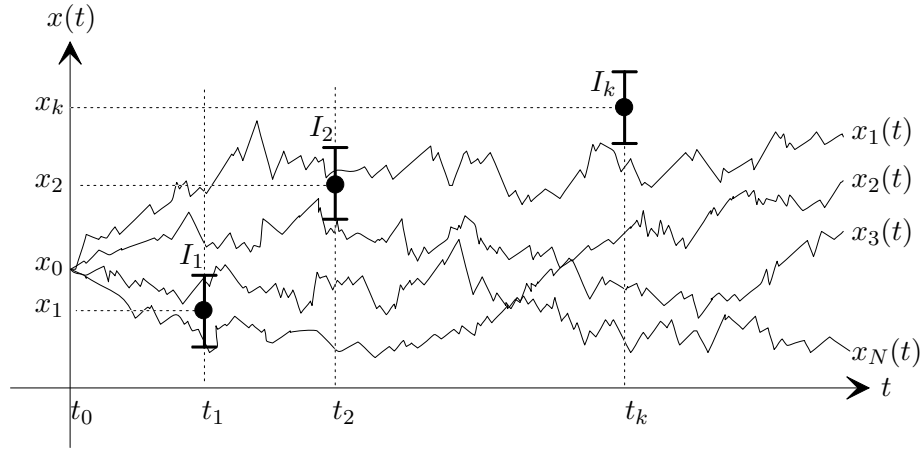


FIG. 2.1 – Construction de distributions de probabilité à partir de $N \gg 1$ réalisations d'un processus stochastique. Contrairement à la définition des $I_j = [x_j, x_j + dx_j]$, ce schéma représente des intervalles I_j symétriques autour de x_j .

Définition 2.1 (Probabilités absolues) Les fonctions $W(x_1, t_1; \dots; x_n, t_n)$, $t_1 \neq t_2 \neq \dots \neq t_n$, sont appelées probabilités absolues du processus,² et doivent satisfaire aux conditions naturelles suivantes.

- (i) $W(x_1, t_1; \dots; x_n, t_n) \geq 0$
- (ii) $\int_{\mathbb{R}^k} dx_1 \dots dx_n W(x_1, t_1; \dots; x_n, t_n) = 1 \forall \{x_1, t_1; \dots; x_n, t_n\}$
- (iii) $W(x_1, t_1; \dots; x_n, t_n)$ est une fonction symétrique sous les permutations des arguments $\{x_1, t_1; \dots; x_n, t_n\}$.
- (iv) $\int_{\mathbb{R}} dx_n W(x_1, t_1; \dots; x_n, t_n) = W(x_1, t_1; \dots; x_{n-1}, t_{n-1})$

La condition (iii) tient à la logique commutative de formulation de la probabilité jointe de plusieurs événements.

La condition (iv) est évidente car la somme sur tous les événements possibles au temps t_n réduit la distribution à celle des événements aux temps t_1, \dots, t_{n-1} . C'est une relation de compatibilité entre les distributions à n et $n - 1$ arguments.

Si $t_n \rightarrow t_{n-1}$, on pose

$$\lim_{t_n \rightarrow t_{n-1}} W(x_1, t_1; \dots; x_{n-1}, t_{n-1}; x_n, t_n) = W(x_1, t_1; \dots; x_{n-1}, t_{n-1}) \delta(x_n - x_{n-1}) \quad (2.2)$$

puisqu'alors les variables x_n et x_{n-1} doivent être identifiées.

Définition 2.2 (Processus stochastique) Un processus stochastique est défini par la donnée de l'ensemble des probabilités absolues $\{W(x_1, t_1; \dots; x_n, t_n)\}_{n \geq 1}$ satisfaisant aux conditions (i)-(iv).

Définition 2.3 (Processus stationnaire) Un processus stochastique est dit stationnaire si $W(x_1, t_1; \dots; x_n, t_n) = W(x_1, t_1 + \tau; \dots; x_n, t_n + \tau) \forall \tau \in \mathbb{R}, \forall n \geq 1$. En particulier

$$(i) W(x_1, t_1; x_2, t_2) = W(x_1, 0; x_2, t_2 - t_1)$$

²Par brièveté de langage et si cela ne prête pas à confusion, on qualifie W de probabilité alors qu'il s'agit d'une densité de probabilité si x est une variable continue.

(ii) $W(x_1, t_1) = W(x_1)$ est indépendant du temps.

Dans l'exemple de la figure 2.1 où la condition initiale est fixée, la distribution à un temps est telle que $\lim_{t \rightarrow t_0} W(x, t_0) = \delta(x - x_0)$. Si les conditions initiales sont aléatoires, $W(x_0, t_0)$ décrit leur distribution.

Parfois, on ne dispose que d'une seule (longue) séquence temporelle sans qu'il soit possible de générer plusieurs réalisations (par exemple une variable météorologique, la luminosité d'une étoile, etc.). Si le processus est stationnaire, on peut scinder la séquence en N partitions de durée T dont on fera la statistique.

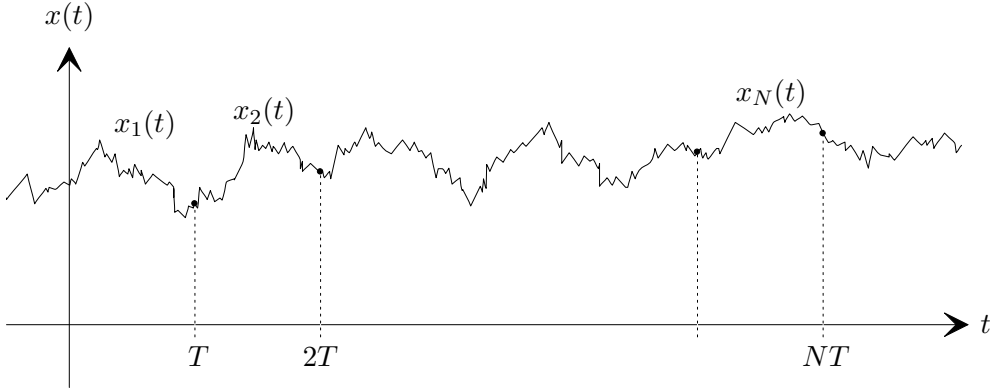


FIG. 2.2 – Construction de distributions de probabilité à partir d'une seule séquence temporelle d'un processus stationnaire $x(t)$.

Bien souvent, il est utile de travailler avec les probabilités conditionnelles.

Définition 2.4 (Probabilités conditionnelles) Soient $t_1 \leq t_2 \leq \dots \leq t_k$, on définit alors la probabilité conditionnelle $P(x_1, t_1; \dots; x_k, t_k | x_{k+1}, t_{k+1}; \dots; x_n, t_n) dx_{k+1} \dots dx_n$ par

$$P(x_1, t_1; \dots; x_k, t_k | x_{k+1}, t_{k+1}; \dots; x_n, t_n) dx_{k+1} \dots dx_n = \begin{cases} \text{probabilité de trouver } \{x(t_{k+1}) \in I_{k+1}, \dots, x(t_n) \in I_n\} \\ \text{sachant que } \{x(t_1) \in I_1, \dots, x(t_k) \in I_k\}, \end{cases} \quad (2.3)$$

et

$$P(x_1, t_1; \dots; x_k, t_k | x_{k+1}, t_{k+1}; \dots; x_n, t_n) = \frac{W(x_1, t_1; \dots; x_n, t_n)}{W(x_1, t_1; \dots; x_k, t_k)}. \quad (2.4)$$

Ces distributions jouissent des propriétés

- (i) $P(x_1, t_1; \dots; x_k, t_k | x_{k+1}, t_{k+1}; \dots; x_n, t_n) \geq 0$
- (ii) $\int_{\mathbb{R}^{n-k}} dx_{k+1} \dots dx_n P(x_1, t_1; \dots; x_k, t_k | x_{k+1}, t_{k+1}; \dots; x_n, t_n) = 1$
- (iii) $P(x_1, t_1; \dots; x_k, t_k | x_{k+1}, t_{k+1}; \dots; x_n, t_n)$ est symétrique sous les permutations des arguments $\{x_1, t_1; \dots; x_k, t_k\}$ et $\{x_{k+1}, t_{k+1}; \dots; x_n, t_n\}$.
- (iv) $\int_{\mathbb{R}} dx_n P(x_1, t_1; \dots; x_k, t_k | x_{k+1}, t_{k+1}; \dots; x_n, t_n) = P(x_1, t_1; \dots; x_k, t_k | x_{k+1}, t_{k+1}; \dots; x_{n-1}, t_{n-1})$

qui suivent immédiatement de la définition 2.1. Il découle en particulier de (2.2) que

$$\lim_{t_2 \rightarrow t_1} P(x_1, t_1 | x_2, t_2) = \delta(x_1 - x_2). \quad (2.5)$$

Pour alléger l'écriture, nous notons souvent les couples $\{x_i, t_i\}$ par leur indice i . La donnée des $P(1, \dots, k|k+1)$ avec $W(1)$ est équivalente à celle des W . En effet, par la définition (2.4) qui dit que $P(1, \dots, k|k+1, \dots, n) = \frac{W(1, \dots, n)}{W(1, \dots, k)}$, on a

$$W(1, 2) \stackrel{(2.4)}{=} W(1)P(1|2) \quad (2.6)$$

$$W(1, 2, 3) \stackrel{(2.4)}{=} W(1, 2)P(1, 2|3) \stackrel{(2.6)}{=} W(1)P(1|2)P(1, 2|3) \quad (2.7)$$

$$W(1, 2, 3, 4) \stackrel{(2.4)}{=} W(1, 2, 3)P(1, 2, 3|4) \stackrel{(2.7)}{=} W(1)P(1|2)P(1, 2|3)P(1, 2, 3|4) \quad (2.8)$$

$$\vdots$$

$$W(1, 2, 3, \dots, k) = W(1)P(1|2)P(1, 2|3) \dots P(1, 2, 3, \dots, k-1|k), \quad (2.9)$$

ce qui donne l'expression des probabilités absolues W connaissant les probabilités conditionnelles P . Un processus stochastique peut donc aussi bien être défini par la donnée de ses probabilités absolues que celle de ses probabilités conditionnelles.

Remarque On peut avoir deux points de vue sur le processus $x(t)$.

- (i) Le processus consiste dans l'ensemble $\{x(t, \omega)\}_\omega$ de ses réalisations. Les diverses réalisations $x(t, \omega)$ sont distinguées par un indice ω appartenant à un ensemble approprié Ω (par exemple les conditions initiales ω et l'espace de phase Ω). Souvent on adopte la même notation $x(t)$ pour désigner le processus dans son ensemble, ou une de ses réalisations particulière.
- (ii) Pour chaque t fixé, $x(t)$ est une variable aléatoire usuelle. On peut alors considérer le processus comme la collection (infinie) $\{x(t)\}_t$ de toutes ces variables aléatoires dont les distributions jointes sont données par la hiérarchie des fonctions W .

◇

2.1.2 Corrélations, cumulants et fonction génératrice

Définition 2.5 (Fonction de corrélation) La fonction de corrélation d'ordre n du processus, notée $C(t_1, \dots, t_n)$, est définie pour $t_1 \neq \dots \neq t_n$ par

$$C(t_1, \dots, t_n) \doteq \langle x(t_1) \dots x(t_n) \rangle = \int_{\mathbb{R}^n} dx_1 \dots dx_n x_1 \dots x_n W(x_1, t_1; \dots; x_n, t_n). \quad (2.10)$$

Si deux temps coïncident, on utilise (2.2), par exemple

$$\begin{aligned} \lim_{t_2 \rightarrow t_1} C(t_1, t_2) &= \int_{\mathbb{R}} dx_1 \int_{\mathbb{R}} dx_2 x_1 x_2 \underbrace{\lim_{t_2 \rightarrow t_1} W(x_1, t_1; x_2, t_2)}_{=W(x_1, t_1) \delta(x_1 - x_2)} \\ &= \int_{\mathbb{R}} dx_1 x_1^2 W(x_1, t_1) \\ &= \langle x^2(t_1) \rangle, \end{aligned} \quad (2.11)$$

et ainsi de suite. Les fonctions de corrélation généralisent pour le processus stochastique la notion de moment d'une distribution de probabilité.

Une question importante est de savoir sur quelle échelle de temps les variables $x(t_1)$ et $x(t_2)$ ont des corrélations non triviales. Cette information est donnée par le comportement de la fonction d'autocorrélation.

Définition 2.6 (Fonction d'autocorrélation) *La fonction d'autocorrélation du processus $K(t_1, t_2)$ est définie par³*

$$K(t_1, t_2) = \left\langle \left(x(t_1) - \langle x(t_1) \rangle \right) \left(x(t_2) - \langle x(t_2) \rangle \right) \right\rangle = C(t_1, t_2) - C(t_1)C(t_2). \quad (2.12)$$

Pour un processus stationnaire $K(t_1, t_2) = K(|t_1 - t_2|)$. Si $K(|t_1 - t_2|) \simeq 0$ lorsque $|t_1 - t_2| > t_c$, alors t_c est appelé *temps de corrélation*. Ainsi, lorsque $|t_1 - t_2| > t_c$, on peut considérer que les variables aléatoires $x(t_1)$ et $x(t_2)$ sont pratiquement indépendantes.

Une notion importante est celle de fonction génératrice. Pour une variable aléatoire ordinaire, la fonction génératrice permet d'obtenir les moments de la distribution par dérivation. Rappelons-en la définition.

Définition 2.7 (Fonction génératrice des moments) *Soit une variable aléatoire x de distribution $P(x)$ dont les moments sont $\langle x^n \rangle = \int_{\mathbb{R}} dx x^n P(x)$, alors on définit la fonction génératrice des moments $G(z)$ par*

$$G(z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{i^n}{n!} \langle x^n \rangle z^n = \left\langle \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(izx)^n}{n!} \right\rangle = \langle e^{izx} \rangle = \int_{\mathbb{R}} dx e^{izx} P(x), \quad (2.13)$$

telle que les moments s'obtiennent par dérivation

$$\left. \frac{d^n G(z)}{dz^n} \right|_{z=0} = i^n \langle x^n \rangle. \quad (2.14)$$

$G(z)$ est donc la transformée de Fourier de $P(x)$. Cette dernière définition montre que l'information contenue dans l'ensemble des moments est équivalente à celle de la distribution de probabilité $P(x)$. En effet, connaissant tous les moments (et sous des hypothèses de régularité des fonctions), il est possible de calculer $P(x)$. Cette définition se généralise comme suit pour un processus stochastique.

Définition 2.8 (Fonction génératrice des corrélations) *Soit $f(t)$ une fonction test, alors on définit la fonction génératrice des corrélations $G(f)$ par*

$$\begin{aligned} G(f) &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{i^n}{n!} \int_{\mathbb{R}^n} dt_1 \dots dt_n f(t_1) \dots f(t_n) \underbrace{\langle x(t_1) \dots x(t_n) \rangle}_{=C(t_1, \dots, t_n)} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{i^n}{n!} \left\langle \left(\int_{\mathbb{R}} dt x(t) f(t) \right)^n \right\rangle \\ &= \left\langle e^{i \int_{\mathbb{R}} dt x(t) f(t)} \right\rangle, \end{aligned} \quad (2.15)$$

³Dans la littérature, on trouve souvent le terme *fonction de corrélation tronquée* pour désigner la fonction d'autocorrélation, tandis que la *fonction de corrélation* est le moment d'ordre 2. Néanmoins, ces dénominations sont sujettes à confusion, et certains auteurs emploient le terme de fonction de corrélation pour décrire la fonction de corrélation tronquée.

Le résultat suit de l'identification terme à terme de cette série (2.24) avec celle (2.15) qui définit $G(f)$. On tient également compte du fait que les fonctions $C(t_1, \dots, t_n)$ et $K(t_1, \dots, t_n)$ sont symétriques sous l'échange de leurs arguments. On peut inverser les relations entre corrélations et cumulants. Par exemple, on voit de (2.19) et (2.20) que $K(t_1, t_2)$ n'est rien d'autre que la fonction d'autocorrélation du processus. Les cumulants généralisent donc cette notion aux corrélations d'ordre supérieur. Les cumulants sont parfois appelés fonctions de corrélation tronquées.

Lemme 2.1 (Corrélations en fonction des cumulants) *La règle générale qui donne l'expression de la fonction de corrélation d'ordre n en termes des cumulants d'ordre $k \leq n$ est la suivante.*

- (i) Diviser $\{t_1, \dots, t_n\}$ de toutes les façons possibles en union de sous-ensembles non vides (partitions).
- (ii) Associer une fonction K à chaque sous-ensemble.
- (iii) Pour chaque partition, prendre le produit des fonctions K .
- (iv) Sommer sur toutes les partitions possibles.

Ceci se formalise de la façon suivante. Soit $\Omega = \{t_1, \dots, t_n\}$, soit p le nombre de partitions de Ω , soit $\Omega^{(i)} = \bigcup_{j=1}^{k_i} A_j^{(i)}$ la décomposition de Ω selon la $i^{\text{ème}}$ partition comportant $k_i \leq n$ sous-ensembles notés $A_j^{(i)}$ et indicés par j , alors

$$C(\Omega) = \sum_{i=1}^p \prod_{j=1}^{k_i \leq n} K(A_j^{(i)}). \quad (2.25)$$

2.2 Processus markovien

2.2.1 Définition et exemples

La classe des processus stochastiques définie par les seules conditions (i)-(iv) de la définition 2.1 des probabilités absolues est très vaste. Pour que le concept de processus stochastique soit utile, il est nécessaire de spécifier des conditions supplémentaires.

Définition 2.10 (Processus de Markov) *Le processus est dit de Markov⁴ (ou markovien) si les probabilités conditionnelles ont $\forall t_1 < t_2 < \dots < t_n$ la propriété*

$$P(x_1, t_1; x_2, t_2; \dots; x_{n-1}, t_{n-1} | x_n, t_n) = P(x_{n-1}, t_{n-1} | x_n, t_n). \quad (2.26)$$

Une telle définition équivaut à dire que l'événement $\{x_n, t_n\}$ ne dépend que du précédent $\{x_{n-1}, t_{n-1}\}$. On dit de façon imagée que le futur est indépendant de l'histoire du système, ou encore que le processus est sans mémoire. En fait, le caractère markovien (ou approximativement markovien) d'un processus physique est une question délicate, comme nous le verrons dans l'exemple du mouvement brownien et dans d'autres situations.

Lemme 2.2 *La seule donnée de $W(x, t)$ et de la probabilité de transition de Markov $P(x_1, t_1 | x_2, t_2)$ détermine entièrement le processus stochastique de Markov.*

⁴Du nom du mathématicien russe Andreï Andreïevitch Markov (1856-1922). Il a notamment démontré les inégalités de Tchebychev, et affiné la preuve du théorème limite central. Pour étudier la loi des grands nombres, il introduit les chaînes ou processus de Markov.

Preuve De la définition 2.2 on sait que le processus stochastique est défini par la donnée des fonctions W . De plus, nous avons montré à la fin de la section 2.1.1 que les W étaient entièrement déterminés par la donnée de $W(x_1, t_1)$ et des probabilités conditionnelles P . En appliquant la définition du processus de Markov sur l'équation (2.9) on a

$$W(x_1, t_1; \dots; x_n, t_n) = W(x_1, t_1)P(x_1, t_1|x_2, t_2)P(x_2, t_2|x_3, t_3) \dots P(x_{n-1}, t_{n-1}|x_n, t_n), \quad (2.27)$$

ce qui achève la preuve car on constate que les deux fonctions $W(x, t)$ et $P(x_1, t_1|x_2, t_2)$ déterminent tous les W . Réciproquement, si les W sont de la forme (2.27), on voit de la définition (2.4) que la propriété de Markov est vérifiée. ■

Montrons que tout mouvement déterministe jouit de la propriété de Markov.

Exemple 1 (Équation déterministe) Considérons l'équation différentielle de premier ordre $\dot{x}(t) = F(x(t))$.⁵ Soit $\phi(x_0, t - t_0)$ le flot de l'équation donnant la trajectoire $x(t) = \phi(x_0, t - t_0)$ correspondant à la condition initiale $x(t_0) = x_0$. Choisissons des points de cette trajectoire, par exemple $\{x_0, t_0; x_1, t_1; x_2, t_2; \dots; x_n, t_n\}$. Étant donné que la condition initiale détermine complètement la solution, on a

$$x_1 = \phi(x_0, t_1 - t_0), \quad (2.28)$$

$$x_2 = \phi(x_0, t_2 - t_0) = \phi(x_1, t_2 - t_1), \quad (2.29)$$

$$\vdots$$

$$x_n = \phi(x_0, t_n - t_0) = \phi(x_{n-1}, t_n - t_{n-1}). \quad (2.30)$$

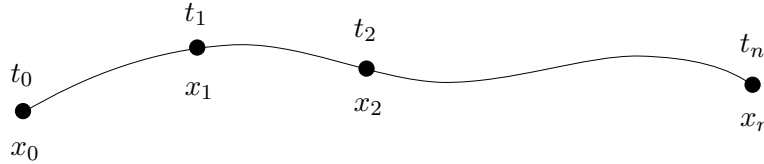


FIG. 2.3 – Trajectoire déterministe et points $x_i = x(t_i), i = 1, \dots, n$.

Puisque la particule partant de $\{x_0, t_0\}$ doit passer avec certitude par tous les points $\{x_i, t_i\}_{i=1}^n$ on a par définition

$$W(x_1, t_1; \dots; x_n, t_n) = \delta(x_1 - \phi(x_0, t_1 - t_0)) \delta(x_2 - \phi(x_0, t_2 - t_0)) \times \\ \times \delta(x_3 - \phi(x_0, t_3 - t_0)) \dots \delta(x_n - \phi(x_0, t_n - t_0)). \quad (2.31)$$

En utilisant (2.28) à (2.30) dans (2.31) on a

$$W(x_1, t_1; \dots; x_n, t_n) = \delta(x_1 - \phi(x_0, t_1 - t_0)) \delta(x_2 - \phi(x_1, t_2 - t_1)) \times \\ \times \delta(x_3 - \phi(x_2, t_3 - t_2)) \dots \delta(x_n - \phi(x_{n-1}, t_n - t_{n-1})). \quad (2.32)$$

⁵Il n'y a pas de restriction à la généralité car toute équation différentielle d'ordre supérieur peut se réduire à un système différentiel de premier ordre ($\mathbf{x}(t)$ est alors un processus vectoriel).

Si l'on définit

$$P(x_1, t_1 | x_2, t_2) = \delta(x_2 - \phi(x_1, t_2 - t_1)), \quad (2.33)$$

$$W(x_1, t_1) = \delta(x_1 - \phi(x_0, t_1 - t_0)), \quad (2.34)$$

alors en insérant (2.33) et (2.34) dans (2.32) on obtient

$$W(x_1, t_1; \dots; x_n, t_n) = W(x_1, t_1)P(x_1, t_1 | x_2, t_2)P(x_2, t_2 | x_3, t_3) \dots P(x_{n-1}, t_{n-1} | x_n, t_n), \quad (2.35)$$

ce qui est l'équation (2.27) et le processus est entièrement déterminé par la donnée de $W(x_1, t_1)$ et de $P(x_1, t_1 | x_2, t_2)$, par conséquent le processus est de Markov.

La mécanique est donc un processus de Markov vectoriel en considérant le couple $\{q(t), p(t)\}$ solution des équations canoniques

$$\dot{q}(t) = \frac{\partial}{\partial p} H(q, p), \quad (2.36)$$

$$\dot{p}(t) = -\frac{\partial}{\partial q} H(q, p), \quad (2.37)$$

avec conditions initiales $q(0) = q_0$ et $\dot{q}(0) = v_0$. Si l'on ne considère que le processus $q(t)$ sans tenir compte de $p(t)$, le processus mécanique perd la propriété de Markov car la seule donnée de la position ne détermine plus la trajectoire. D'une manière générale, il se peut qu'un processus devienne markovien en adjoignant des variables, ou qu'il perde cette propriété en supprimant des variables. Il est donc important de préciser pour quelles variables la propriété de Markov est valable. De plus, si les conditions initiales q_0 et v_0 sont statistiquement distribuées, le mouvement devient authentiquement aléatoire et la propriété de Markov est également perdue, voir l'exemple 2. \diamond

Exemple 2 (Mouvement brownien) Supposons un mouvement brownien sans champ de force. On considère les déplacements successifs $(x_k - x_{k-1})$ de la particule et on observe à l'échelle de temps τ de résolution des mesures que ces déplacements sont indépendants lorsqu'on en fait la statistique. La probabilité conditionnelle d'une succession de déplacements débutant en $\{x_1, t_1\}$ est alors de la forme

$$\begin{aligned} P(x_1, t_1 | x_2, t_2; \dots; x_n, t_n) &= \frac{W(x_1, t_1; \dots; x_n, t_n)}{W(x_1, t_1)} \\ &= F(x_2 - x_1, t_2 - t_1; x_3 - x_2, t_3 - t_2; \dots; x_n - x_{n-1}, t_n - t_{n-1}) \\ &= \prod_{i=1}^{n-1} F(x_{i+1} - x_i, t_{i+1} - t_i). \end{aligned} \quad (2.38)$$

La seconde ligne exprime l'invariance de $P(x_1, t_1 | x_2, t_2; \dots; x_n, t_n)$ sous les translations d'espace et de temps. La factorisation (2.38) résulte de l'indépendance statistique de ces déplacements pour des intervalles de temps suffisamment grands ($t_{i+1} - t_i \gtrsim \tau$), et montre que $W(x_1, t_1; \dots; x_n, t_n)$ est précisément de la forme (2.27). À l'échelle de résolution τ , le processus peut donc être considéré comme markovien. Un tel processus est dit à «incrémentés indépendants».

Remarquons encore que la propriété de Markov ne peut pas être rigoureusement satisfaite dans une échelle de temps microscopique, en particulier à cause du phénomène de

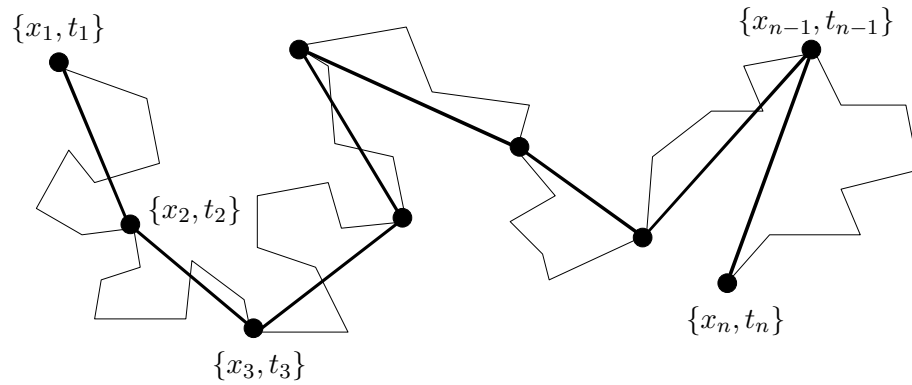


FIG. 2.4 – Mouvement brownien et échelle de temps microscopique (trait fin) et macroscopique (trait épais). Sur des temps suffisamment longs, la probabilité de déplacement de la particule située en $\{x_k, t_k\}$ ne dépend pas des déplacements antérieurs, ce qui valide les hypothèses de Markov.

recollision. Les chocs que subit une particule donnée dépendent de toute son histoire antérieure. En effet, supposons qu'en t_0 la particule a entre en collision avec la particule b . Cette dernière est alors déviée de sa trajectoire et subit par exemple un choc en t_1 avec une particule c . Au temps t_2 , la particule b entre à nouveau en collision avec la particule a , et donc ce dernier choc subit par a est la conséquence directe d'une collision qui s'est passée avec b en t_0 , soit *deux* pas de temps avant cette dernière collision. Par conséquent, la propriété de Markov n'est pas vérifiée pour le mouvement de la particule a .

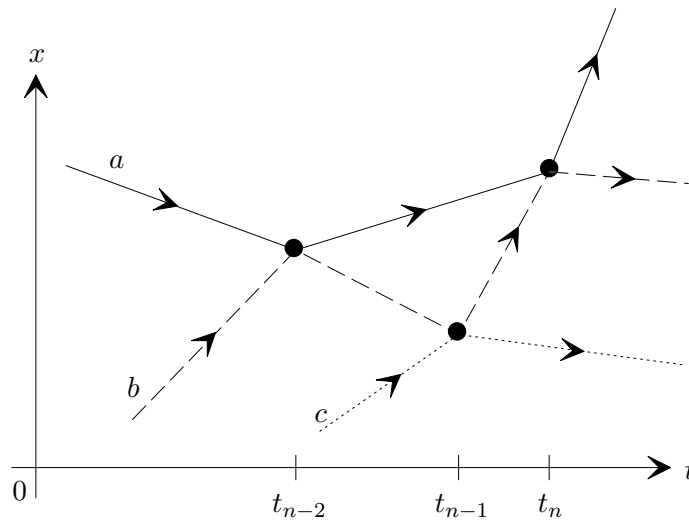


FIG. 2.5 – Phénomène de recollision qui montre que la propriété de Markov n'est formellement pas vérifiée pour le mouvement brownien. En effet, la particule a subit une seconde collision avec b qui est la conséquence directe de sa trajectoire plusieurs pas de temps auparavant.

Par contre, le mouvement brownien peut approximativement hériter de la propriété de Markov si l'on considère des collisions "fraîches", c'est-à-dire toujours avec des nouvelles particules qui n'ont pas été affectées par la trajectoire antérieure de la particule test. Ceci est par exemple le cas pour des fluides suffisamment homogènes et dilués.

Analyse du mouvement brownien du point de vue de la mécanique et relation avec le concept de processus stochastique. Supposons N particules de masse m en interaction avec une particule de masse M (la particule brownienne), de coordonnées $y_i(t)$, $i = 1, \dots, N$ et $X(t)$ respectivement. Donnée une condition initiale

$$y_i(t_0) = y_i^0, \quad \dot{y}_i(t_0) = v_i^0, \quad X(t_0) = X^0, \quad \dot{X}(t_0) = V^0,$$

les équations de Newton permettent en principe de calculer la position de la particule brownienne $X(t) = X(t, \{y_i^0, v_i^0; X^0, V^0\})$ comme fonction des conditions initiales. Si ces dernières ne sont pas précisément connues, l'idée est d'analyser $X(t)$ comme processus stochastique : les motivations sont doubles.

- (i) Même si les conditions initiales étaient connues, la trajectoire $X(t, \{y_i^0, v_i^0; X^0, V^0\})$ apparaît comme très erratique, bien que déterministe. On a avantage à la décrire par des outils probabilistes.
- (ii) L'incertitude sur les conditions initiales donne un caractère probabiliste authentique à $X(t)$.

Cet exemple montre que le processus peut être considéré comme dépendant d'une variable aléatoire sous-jacente $\omega = \{y_i^0, v_i^0; X^0, V^0\}$ (les conditions initiales), c'est-à-dire que les différentes réalisations du processus brownien sont indexées par les valeurs de ω , et on les notera $X(t, \omega)$. Supposons que l'on connaisse exactement la condition initiale ω de toutes les particules, alors, comme dans l'exemple 1, les distributions jointes sont

$$W_\omega(x_1, t_1; \dots, x_n, t_n) = \delta(x_1 - X(t_1, \omega)) \dots \delta(x_n - X(t_n, \omega)). \quad (2.39)$$

Mais comme nous l'avons vu, la connaissance parfaite des conditions initiales n'est pas possible, donc il est nécessaire d'introduire la distribution de conditions initiales $\mu(\omega)$. Les distributions jointes du processus avec conditions initiales aléatoires sont obtenues en pondérant (2.39) avec $\mu(\omega)$

$$\begin{aligned} W(x_1, t_1; \dots, x_n, t_n) &= \int d\omega \mu(\omega) W_\omega(x_1, t_1; \dots, x_n, t_n) \\ &\stackrel{(2.39)}{=} \int d\omega \mu(\omega) \delta(x_1 - X(t_1, \omega)) \dots \delta(x_n - X(t_n, \omega)). \end{aligned} \quad (2.40)$$

On vérifie que $W(x_1, t_1; \dots, x_n, t_n)$ défini par (2.40) satisfait aux points (i) à (iv) de la définition 2.1 page 22 des les probabilités absolues, et donc leur donnée définit un processus stochastique, mais ce processus, maintenant décrit à l'échelle de temps t_c des collisions microscopiques, ne jouit plus de la propriété de Markov. Un théorème général dû à Kolmogorov assure que toute famille de probabilités absolues satisfaisant les points (i) à (iv) de la définition 2.1 peut se mettre sous la forme (2.40) à l'aide d'une indexation adéquate ω des réalisations. Toutefois, l'espace Ω des événements ω est alors abstrait, et n'a pas toujours une interprétation aisée. \diamond

Les exemples précédents montrent que l'attribution de la propriété de Markov à un processus est délicate. Elle dépend du choix des variables stochastiques et de l'échelle des temps d'observation. Dans les exemples proposés dans la suite du cours, on admettra que la propriété de Markov conduit à une description acceptable du phénomène physique considéré. Ce point reste toujours sujet à caution et peut être invalidé par des observations plus fines.

2.2.2 Équation de Chapman-Kolmogorov

Définition 2.11 (Équation de Chapman-Kolmogorov) *Soit un processus stochastique de Markov, alors la probabilité de transition $P(x_1, t_1|x_2, t_2)$ et la distribution $W(x, t)$ satisfont*

$$P(x_1, t_1|x_3, t_3) = \int dx_2 P(x_1, t_1|x_2, t_2) P(x_2, t_2|x_3, t_3) \quad (2.41)$$

$$W(x_2, t_2) = \int dx_1 W(x_1, t_1) P(x_1, t_1|x_2, t_2). \quad (2.42)$$

L'équation (2.41) est appelée équation de Chapman-Kolmogorov.

Preuve

(i) Preuve de l'équation (2.41). Soit un processus de Markov, alors

$$W(x_1, t_1; x_2, t_2; x_3, t_3) = W(x_1, t_1) P(x_1, t_1|x_2, t_2) P(x_2, t_2|x_3, t_3). \quad (2.43)$$

En intégrant (2.43) sur x_2 on a

$$\underbrace{\int dx_2 W(x_1, t_1; x_2, t_2; x_3, t_3)}_{\substack{=W(x_1, t_1; x_3, t_3) \\ =W(x_1, t_1) P(x_1, t_1|x_3, t_3)}} = W(x_1, t_1) \int dx_2 P(x_1, t_1|x_2, t_2) P(x_2, t_2|x_3, t_3). \quad (2.44)$$

En simplifiant les deux côtés de (2.44) par $W(x_1, t_1)$, on obtient (2.41).

(ii) Preuve de l'équation (2.42). Soit un processus de Markov, alors

$$W(x_1, t_1; x_2, t_2) = W(x_1, t_1) P(x_1, t_1|x_2, t_2). \quad (2.45)$$

En intégrant (2.45) sur x_1 on a

$$\underbrace{\int dx_1 W(x_1, t_1; x_2, t_2)}_{=W(x_2, t_2)} = \int dx_1 W(x_1, t_1) P(x_1, t_1|x_2, t_2), \quad (2.46)$$

ce qui est bien l'équation (2.42). ■

L'équation de Chapman-Kolmogorov (2.41) s'interprète de façon intuitive comme suit. Le processus initié en $\{x_1, t_1\}$ atteint l'état $\{x_3, t_3\}$ en passant par l'un quelconque des états x_2 en t_2 . Ainsi, l'intégration sur x_2 représente la somme sur toutes les façons possibles au temps t_2 pour atteindre x_3 au temps t_3 .

Tout processus de Markov livre deux fonctions $P(x_1, t_1|x_2, t_2)$ et $W(x, t)$ satisfaisant (2.41) et (2.42). Réciproquement, toute paire de telles fonctions normalisées, c'est-à-dire satisfaisant $\int_{\mathbb{R}} dx W(x, t) = 1$ et $\int dx_2 P(x_1, t_1|x_2, t_2) = 1$, définit par l'intermédiaire de (2.27) un processus stochastique de Markov.

Dans la pratique, le physicien dit qu'une évolution a un caractère markovien dès qu'il est capable de la décrire par une probabilité de transition satisfaisant à l'équation de Chapman-Kolmogorov. Cela ne suffit pas pour dire que le processus est markovien au sens mathématique : pour cela il faut encore vérifier l'équation (2.26) pour tous les n . Une telle vérification n'est en général pas possible expérimentalement.

Définition 2.12 (Processus de Markov homogène) *Un processus stochastique de Markov est dit homogène (dans le temps) si*

$$(i) P(x_1, t_1 | x_2, t_2) = P(x, 0 | x_2, t_2 - t_1).$$

Définition 2.13 (Processus de Markov stationnaire) *Un processus stochastique de Markov est dit stationnaire si*

$$(i) P(x_1, t_1 | x_2, t_2) = P(x, 0 | x_2, t_2 - t_1)$$

$$(ii) W(x, t) = W(x).$$

Il est clair qu'un processus stationnaire est homogène, mais la réciproque n'est pas vraie.

2.2.3 Loi de semi-groupe

Pour un processus de Markov homogène, il est commode de considérer

$$P(x_1 | x_2, t) = \langle x_1 | T_t | x_2 \rangle \quad (2.47)$$

comme les "éléments de matrice" d'un certain opérateur T qui agit sur les distributions de probabilité $p(x)$. L'équation de Chapman-Kolmogorov (2.41) devient en tenant compte de la propriété de homogénéité

$$P(x_1 | x_3, t_3 - t_1) = \int dx_2 P(x_1 | x_2, t_2 - t_1) P(x_2 | x_3, t_3 - t_2). \quad (2.48)$$

En posant $t_2 - t_1 = \tau_1$ et $t_3 - t_2 = \tau_2$, (2.48) devient

$$P(x_1 | x_3, \tau_1 + \tau_2) = \int dx_2 P(x_1 | x_2, \tau_1) P(x_2 | x_3, \tau_2). \quad (2.49)$$

Ceci se réécrit en adoptant la notation opératorielle (2.47)

$$\langle x_1 | T_{\tau_1 + \tau_2} | x_3 \rangle = \int dx_2 \langle x_1 | T_{\tau_1} | x_2 \rangle \langle x_2 | T_{\tau_2} | x_3 \rangle, \quad (2.50)$$

ou encore pour les opérateurs

$$T_{\tau_1 + \tau_2} = T_{\tau_1} \cdot T_{\tau_2}, \quad \tau_1 \geq 0, \tau_2 \geq 0, T_0 = \mathbb{1} \quad (2.51)$$

ce qu'on appelle loi de *semi-groupe* car on a une représentation de l'addition $\tau = \tau_1 + \tau_2$ sur l'axe positif uniquement. La relation de normalisation s'écrit

$$\int dx_2 \langle x_1 | T_\tau | x_2 \rangle = 1. \quad (2.52)$$

Si le processus est stationnaire, alors dans cette notation l'équation (2.42) donne bien évidemment

$$\int dx_1 W(x_1) \langle x_1 | T_\tau | x_2 \rangle = W(x_2), \quad (2.53)$$

c'est-à-dire $\mathbb{1}(x) = 1$ et $W(x)$ sont des vecteurs propres de T_τ à droite et à gauche respectivement

$$T_\tau \mathbb{1}(x) = 1, \quad W(x) T_\tau = W(x), \quad (2.54)$$

pour un processus de Markov stationnaire.

On introduit encore le *générateur du semi-groupe de Markov* par

$$G = - \lim_{\tau \rightarrow 0} \left(\frac{T_\tau - \overbrace{T_0}^{=\mathbb{I}}}{\tau} \right), \quad (2.55)$$

et en utilisant $e^{-G\tau} = \mathbb{I} - G\tau + \mathcal{O}(\tau^2)$ et la loi de semi-groupe (2.51) on obtient

$$T_\tau = \lim_{N \rightarrow \infty} T_{\tau/N} \cdots T_{\tau/N} = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(I - \frac{G\tau}{N} \right)^N = e^{-G\tau}, \quad (2.56)$$

qui satisfait à

$$\boxed{\frac{d}{d\tau} T_\tau = -G T_\tau.} \quad (2.57)$$

En particulier on retrouve à partir de (2.57) l'équation de diffusion (1.17) en posant

$$G = -D \frac{d^2}{dx^2}, \quad (2.58)$$

qui est le générateur du semi-groupe de diffusion.

Analogie avec l'équation de Schrödinger. L'opérateur d'évolution d'un système quantique est

$$U_t = e^{-i\frac{t}{\hbar}H}, \quad (2.59)$$

où H est l'hamiltonien du système. Il satisfait à

$$i\hbar \frac{d}{dt} U_t = H U_t. \quad (2.60)$$

Pour une particule libre

$$H = H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}. \quad (2.61)$$

La forme mathématique des lois (2.56) et (2.59) est la même si on identifie G à H/\hbar et τ à it . Néanmoins, la différence fondamentale provient du facteur purement imaginaire i de l'équation de Schrödinger (2.60), ce qui a comme conséquence que l'opérateur d'évolution U_t défini par (2.59) satisfait à la propriété de groupe par rapport à l'addition des temps positifs et négatifs (et non plus la propriété de semi-groupe seulement).

Les différences entre la mécanique quantique et ce formalisme des processus stochastiques markoviens faiblement stationnaires peut être exprimée comme suit.

T_τ régit l'évolution *irréversible* de la *distribution de probabilité* d'une quantité *macroscopique*.

U_t régit l'évolution *réversible* de l'*amplitude de probabilité* d'un objet *microscopique*.

2.3 Processus gaussien

2.3.1 Définition, corrélations et fonction génératrice

Définition 2.14 (Processus gaussien) *Un processus stochastique $x(t) \in \mathbb{R}$ est dit processus gaussien de moyenne nulle si tous les $W(x_1, t_1; \dots; x_n, t_n)$ sont des distributions gaussiennes normalisées en les x_1, \dots, x_n pour chaque choix de t_1, \dots, t_n , c'est-à-dire*

$$W(x_1, t_1; \dots; x_n, t_n) = \frac{1}{(2\pi)^{n/2}} (\det \mathbf{A})^{1/2} e^{-\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n x_i A_{ij} x_j} \quad (2.62)$$

avec $\mathbf{A} \in M_n(\mathbb{R})$ une matrice $n \times n$ réelle $A_{ij} \in \mathbb{R}$, symétrique $A_{ij} = A_{ji}$, inversible $\det \mathbf{A} \neq 0$, strictement définie positive $\sum_{i,j=1}^n x_i A_{ij} x_j > 0$.

Une conséquence des propriétés de \mathbf{A} données dans la définition 2.14 est que \mathbf{A} est diagonalisable avec toutes ses valeurs propres λ_i strictement positives. \mathbf{A} dépend du choix des temps t_1, \dots, t_n . Nous allons expliciter cette dépendance.

Lemme 2.3 (Transformée de Fourier de W) *La transformée de Fourier des probabilités absolues $W(x_1, t_1; \dots; x_n, t_n)$ est donnée par*

$$\widetilde{W}(k_1, t_1; \dots; k_n, t_n) = e^{-\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n k_i (\mathbf{A}^{-1})_{ij} k_j}. \quad (2.63)$$

Preuve Notons $\langle \mathbf{k} | \mathbf{x} \rangle = \sum_{i=1}^n k_i x_i$ le produit scalaire usuel, et $\langle \mathbf{x} | \mathbf{A} | \mathbf{x} \rangle = \sum_{i,j=1}^n x_i A_{ij} x_j$, alors

$$\widetilde{W}(k_1, t_1; \dots; k_n, t_n) = \int_{\mathbb{R}^n} dx_1 \dots dx_n e^{i \langle \mathbf{k} | \mathbf{x} \rangle} W(x_1, t_1; \dots; x_n, t_n) \quad (2.64)$$

$$\stackrel{(2.62)}{=} \frac{(\det \mathbf{A})^{1/2}}{(2\pi)^{n/2}} \int_{\mathbb{R}^n} dx_1 \dots dx_n e^{i \langle \mathbf{k} | \mathbf{x} \rangle} e^{-\frac{1}{2} \langle \mathbf{x} | \mathbf{A} | \mathbf{x} \rangle}. \quad (2.65)$$

On sait que toute matrice symétrique réelle peut être diagonalisée par un changement de base $\mathbf{x} = \mathbf{O} \cdot \mathbf{y}$ où \mathbf{O} est une matrice orthogonale $\mathbf{O}^{-1} = \mathbf{O}^t$, $\det(\mathbf{O}) = 1$. Soit $\mathbf{D} = \mathbf{O}^{-1} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{O} = \{\lambda_i \delta_{i,j}\}_{i,j=1}^n$ la diagonalisation de \mathbf{A} de valeurs propres $\lambda_i > 0$. Avec le changement de variables $\mathbf{x} = \mathbf{O} \cdot \mathbf{y}$ (le Jacobien étant $J = 1$), l'équation (2.65) devient

$$\begin{aligned} \widetilde{W}(k_1, t_1; \dots; k_n, t_n) &= \frac{(\det \mathbf{A})^{1/2}}{(2\pi)^{n/2}} \int_{\mathbb{R}^n} dy_1 \dots dy_n e^{i \langle \mathbf{k} | \mathbf{O} \cdot \mathbf{y} \rangle} e^{-\frac{1}{2} \langle \mathbf{y} | \mathbf{O}^t \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{O} | \mathbf{y} \rangle} \\ &= \frac{(\det \mathbf{A})^{1/2}}{(2\pi)^{n/2}} \prod_{j=1}^n \int_{\mathbb{R}} dy e^{i (\mathbf{O}^t \cdot \mathbf{k})_j y} e^{-\frac{1}{2} \lambda_j y^2}. \end{aligned} \quad (2.66)$$

En utilisant la relation générale (1.15) de la page 6, l'équation (2.66) devient

$$\widetilde{W}(k_1, t_1; \dots; k_n, t_n) = \frac{(\det \mathbf{A})^{1/2}}{(2\pi)^{n/2}} \prod_{j=1}^n \frac{(2\pi)^{1/2}}{\lambda_j^{1/2}} e^{-\frac{1}{2} \frac{(\mathbf{O}^t \cdot \mathbf{k})_j^2}{\lambda_j}}. \quad (2.67)$$

En utilisant l'invariance par similitude du déterminant $\det \mathbf{A} = \prod_{j=1}^n \lambda_j$, on obtient finalement

$$\begin{aligned} \widetilde{W}(k_1, t_1; \dots; k_n, x_n) &= e^{-\frac{1}{2} \sum_{j=1}^n (\mathbf{O}^t \cdot \mathbf{k})_j \lambda_j^{-1} (\mathbf{O}^t \cdot \mathbf{k})_j} \\ &= e^{-\frac{1}{2} \langle \mathbf{k} | \mathbf{O} \cdot \mathbf{D}^{-1} \cdot \mathbf{O}^t | \mathbf{k} \rangle} \\ &= e^{-\frac{1}{2} \langle \mathbf{k} | \mathbf{A}^{-1} | \mathbf{k} \rangle}, \end{aligned} \quad (2.68)$$

ce qui est la même équation que (2.63), et donc achève la preuve. \blacksquare

Lemme 2.4 (Corrélations d'un processus gaussien) *Les corrélations d'un processus s'obtiennent par*

$$\langle x(t_1) \dots x(t_n) \rangle = \frac{1}{i^n} \frac{\partial}{\partial k_1} \dots \frac{\partial}{\partial k_n} \widetilde{W}(k_1, t_1; \dots; k_n, t_n) \Big|_{k_i=0 \forall i}. \quad (2.69)$$

Preuve (Lemme 2.4) Il suffit de constater que

$$\begin{aligned} \langle x(t_1) \dots x(t_n) \rangle &= \int_{\mathbb{R}^n} dx_1 \dots dx_n x_1 \dots x_n W(x_1, t_1; \dots; x_n, t_n) \\ &= \frac{1}{i^n} \frac{\partial}{\partial k_1} \dots \frac{\partial}{\partial k_n} \underbrace{\int_{\mathbb{R}^n} dx_1 \dots dx_n e^{i(\mathbf{k}|\mathbf{x})} W(x_1, t_1; \dots; x_n, t_n)}_{\stackrel{(2.64)}{=} \widetilde{W}(k_1, t_1; \dots; k_n, x_n)} \Big|_{k_i=0 \forall i}, \end{aligned} \quad (2.70)$$

ce qui est bien la même équation que (2.69), et par conséquent achève la preuve. \blacksquare

Dans le cas d'un processus gaussien (de moyenne nulle), on appelle *covariance* du processus sa corrélation à deux temps $C(t_1, t_2)$, et on a

$$\boxed{C(t_i, t_j) = \langle x(t_i) x(t_j) \rangle = (\mathbf{A}^{-1})_{ij}.} \quad (2.71)$$

L'expression de la covariance $C(t_i, t_j) = \langle x(t_i) x(t_j) \rangle = (\mathbf{A}^{-1})_{ij}$ s'obtient aisément à partir du lemme 2.4. En effet, de (2.69) et (2.63) on a

$$\begin{aligned} \langle x(t_i) x(t_j) \rangle &= -\frac{\partial}{\partial k_i} \frac{\partial}{\partial k_j} e^{-\frac{1}{2} \sum_{l,m=1}^n k_l (\mathbf{A}^{-1})_{lm} k_m} \Big|_{\mathbf{k}=0} \\ &= \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial k_i} \left[e^{-\frac{1}{2} \sum_{l,m=1}^n k_l (\mathbf{A}^{-1})_{lm} k_m} \sum_{l,m=1}^n (\mathbf{A}^{-1})_{lm} (\delta_{j,l} k_m + k_l \delta_{j,m}) \right] \Big|_{\mathbf{k}=0} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{l,m=1}^n (\mathbf{A}^{-1})_{lm} (\delta_{j,l} \delta_{i,m} + \delta_{i,l} \delta_{j,m}) e^{-\frac{1}{2} \sum_{l,m=1}^n k_l (\mathbf{A}^{-1})_{lm} k_m} \Big|_{\mathbf{k}=0} \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{l,m=1}^n (\mathbf{A}^{-1})_{lm} (\delta_{j,l} k_m + k_l \delta_{j,m}) \\ &\quad \times \sum_{l',m'=1}^n (\mathbf{A}^{-1})_{l'm'} (\delta_{i,l'} k_{m'} + k_{l'} \delta_{i,m'}) e^{-\frac{1}{2} \sum_{l,m=1}^n k_l (\mathbf{A}^{-1})_{lm} k_m} \Big|_{\mathbf{k}=0}. \end{aligned} \quad (2.72)$$

En posant $\mathbf{k} = 0$, seul le premier terme de (2.72) est non nul, donc

$$\begin{aligned} \langle x(t_i) x(t_j) \rangle &= \frac{1}{2} \sum_{l,m=1}^n (\mathbf{A}^{-1})_{lm} (\delta_{j,l} \delta_{i,m} + \delta_{i,l} \delta_{j,m}) \\ &= \frac{1}{2} \left(\underbrace{(\mathbf{A}^{-1})_{ji}}_{=(\mathbf{A}^{-1})_{ij}} + (\mathbf{A}^{-1})_{ij} \right) \\ &= (\mathbf{A}^{-1})_{ij}. \end{aligned} \quad (2.73)$$

Ce résultat montre que la covariance détermine tous les éléments de matrice \mathbf{A}^{-1} , et donc \mathbf{A} . Ainsi, le processus est entièrement déterminé par sa covariance. Par conséquent, on conclut que la covariance détermine également toutes les corrélations supérieures à 2. Le résultat est donné par le théorème suivant.

Théorème 2.1 *Soit un processus gaussien, alors*

$$\langle x(t_1) \dots x(t_n) \rangle = \begin{cases} \sum_{\mathcal{P}(n)} \langle x(t_{p_1}) x(t_{p_2}) \rangle \dots \langle x(t_{p_{n-1}}) x(t_{p_n}) \rangle, & n \text{ pair,} \\ 0, & n \text{ impair.} \end{cases} \quad (2.74)$$

La somme s'étend sur toutes les partitions $\mathcal{P}(n)$ de $1, \dots, n$ en $k = n/2$ paires. Il y a $(2k-1)!! = 1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot \dots \cdot (2k-1) = \frac{(2k)!}{k!2^k}$ termes.

Nous ne procédons pas à la preuve générale du théorème 2.1, mais plutôt à une vérification. Par exemple, pour la corrélation d'ordre 4, on applique l'équation (2.69) et en reprenant le passage intermédiaire (2.72) on trouve après quelques calculs

$$\begin{aligned} \langle x(t_1)x(t_2)x(t_3)x(t_4) \rangle &= \langle x(t_1)x(t_2) \rangle \langle x(t_3)x(t_4) \rangle + \langle x(t_1)x(t_3) \rangle \langle x(t_2)x(t_4) \rangle \\ &\quad + \langle x(t_1)x(t_4) \rangle \langle x(t_2)x(t_3) \rangle. \end{aligned} \quad (2.75)$$

Remarque Les corrélations des champs libres quantiques obéissent aux mêmes relations (2.74), qu'on appelle dans ce cas *théorème de Wick*. \diamond

Lemme 2.5 (Fonction génératrice d'un processus gaussien) *La fonction génératrice $G(f)$ d'un processus gaussien est*

$$G(f) = e^{-\frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^2} dt_1 dt_2 f(t_1) f(t_2) C(t_1, t_2)}. \quad (2.76)$$

Preuve (Lemme 2.5) En insérant la valeur des moments donnée par (2.74) dans la fonction génératrice (voir la définition 2.8 page 25), et en se souvenant que les moments

impairs sont nuls donc $n = 2k$, $k = 0, 1, \dots$, on obtient

$$\begin{aligned}
G(f) &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{i^n}{n!} \int_{\mathbb{R}^n} dt_1 \dots dt_n f(t_1) \dots f(t_n) \langle x(t_1) \dots x(t_n) \rangle \\
&= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{i^{2k}}{(2k)!} \int_{\mathbb{R}^{2k}} dt_1 \dots dt_{2k} f(t_1) \dots f(t_{2k}) \sum_{\mathcal{P}(2k)} C(t_{p_1}, t_{p_2}) \dots C(t_{p_{2k-1}}, t_{p_{2k}}) \\
&= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{i^{2k}}{(2k)!} \underbrace{\sum_{\mathcal{P}(2k)} \left(\int_{\mathbb{R}^2} dt_1 dt_2 f(t_1) f(t_2) C(t_1, t_2) \right)^k}_{=\frac{(2k)!}{k!2^k}} \\
&= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{2^k k!} \left(\int_{\mathbb{R}^2} dt_1 dt_2 f(t_1) f(t_2) C(t_1, t_2) \right)^k \\
&= e^{-\frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^2} dt_1 dt_2 f(t_1) f(t_2) C(t_1, t_2)}. \tag{2.77}
\end{aligned}$$

■

Lemme 2.6 (Cumulants d'un processus gaussien) *Les cumulants d'un processus gaussien de moyenne nulle sont donnés par*

$$K(t_1, \dots, t_n) = \begin{cases} C(t_1, t_2), & n = 2, \\ 0, & n \neq 2. \end{cases} \tag{2.78}$$

Preuve (Lemme 2.6) Par la définition (2.18) des cumulants on a

$$K(f) = \ln(G(f)) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{i^n}{n!} \int_{\mathbb{R}^n} dt_1 \dots dt_n f(t_1) \dots f(t_n) K(t_1, \dots, t_n) \tag{2.79}$$

$$\stackrel{(2.76)}{=} -\frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^2} dt_1 dt_2 f(t_1) f(t_2) C(t_1, t_2). \tag{2.80}$$

Par comparaison de (2.79) et (2.80) on en tire que seul le cumulants $K(t_1, t_2) = C(t_1, t_2)$ est non nul. ■

Les relations (2.74), (2.76) ou (2.78) sont des caractérisations équivalentes d'un processus gaussien.

Lemme 2.7 (Transformation linéaire) *Un processus obtenu par transformation linéaire d'un processus gaussien est encore gaussien.*

Preuve (Lemme 2.7) En effet si par exemple $y(t) = \int_{\mathbb{R}} ds L(t, s)x(s)$ où $x(t)$ est gaussien et $L(t, s)$ un noyau intégral, tous les cumulants d'ordre 3 et supérieur du processus $y(t)$ sont des combinaisons linéaires des cumulants du processus $x(t)$ d'ordre 3 et supérieur, donc tous nuls. ■

Définition 2.15 (Processus gaussien stationnaire) *Pour un processus gaussien stationnaire $\langle x(t_1)x(t_2) \rangle = C(t_2 - t_1)$ ne dépend que de la différence des temps. Un tel processus est donc entièrement défini par la donnée d'une fonction $C(t)$ définie positive.*

Nous laissons le lecteur généraliser les formules aux processus gaussiens de moyenne non nulle. Si $\langle x(t) \rangle \neq 0$, on envisage alors $x(t) - \langle x(t) \rangle$ qui est gaussien de moyenne nulle, la covariance s'identifie à la fonction d'autocorrélation $K(t_1, t_2)$.

Nous avons défini deux classes importantes : processus markoviens et processus gaussiens. Le théorème de Doob caractérise la classe des processus (stationnaires) qui jouissent simultanément de ces deux propriétés. Nous le démontrons dans le cas scalaire par un calcul élémentaire. Il reste vrai quand le processus est vectoriel.

2.3.2 Théorème de Doob

Théorème 2.2 (Doob) *Un processus gaussien stationnaire est markovien si et seulement si sa fonction d'autocorrélation est exponentielle.*

Preuve La distribution stationnaire $W(x)$ est gaussienne⁶ $W(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}x^2}$.

\implies) Puisque le processus est gaussien stationnaire, la probabilité de transition a nécessairement une forme gaussienne, que l'on peut écrire en général comme

$$P(x, 0|y, \tau) = d e^{-(ax^2 - 2bxy + cy^2)}, \quad (2.81)$$

où a, b, c, d sont des fonctions de τ . La condition de normalisation $\int_{\mathbb{R}} dy P(x, 0|y, \tau) = 1$ implique

$$\begin{aligned} \int_{\mathbb{R}} dy P(x, 0|y, \tau) &= d e^{-ax^2 + \frac{(bx)^2}{c}} \int_{\mathbb{R}} dy e^{-c(y - \frac{bx}{c})^2} \\ &\stackrel{(1.15)}{=} d \sqrt{\frac{\pi}{c}} e^{-x^2(a - \frac{b^2}{c})} \\ &= 1 \quad \forall x, \end{aligned} \quad (2.82)$$

d'où

$$a = \frac{b^2}{c}, \quad d = \sqrt{\frac{c}{\pi}}. \quad (2.83)$$

et la condition de stationnarité (2.42) $\int_{\mathbb{R}} dx W(x) P(x, 0|y, \tau) = W(y)$ implique

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{\mathbb{R}} dx e^{-\frac{1}{2}x^2} P(x, 0|y, \tau) &\stackrel{(2.81)}{=} \frac{d}{\sqrt{2\pi}} \int_{\mathbb{R}} dx e^{-((a+1/2)x^2 - 2bxy + cy^2)} \\ &\stackrel{(1.15)}{=} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} d \sqrt{\frac{\pi}{a+1/2}} e^{-y^2(c - \frac{b^2}{a+1/2})} \\ &= \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}y^2}}_{=W(y)}, \end{aligned} \quad (2.84)$$

⁶Pour la simplicité, on prend ici sa covariance égale à 1 et on suppose que le processus est de moyenne nulle.

d'où

$$c = \frac{b^2}{a + 1/2} + \frac{1}{2}, \quad d = \sqrt{\frac{a + 1/2}{\pi}}. \quad (2.85)$$

En résolvant (2.83) et (2.85) par rapport à c on trouve

$$a = c - 1/2, \quad b = \sqrt{c(c - 1/2)}, \quad d = \sqrt{\frac{c}{\pi}}. \quad (2.86)$$

Ceci conduit après insertion de (2.86) dans (2.81)

$$\begin{aligned} P(x, 0|y, \tau) &= \sqrt{\frac{c}{\pi}} e^{-c\left(y - \sqrt{\frac{c-1/2}{c}}x\right)} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi(1-\gamma^2)}} e^{-\frac{(y-\gamma x)^2}{2(1-\gamma^2)}}, \end{aligned} \quad (2.87)$$

où on a encore posé

$$\gamma = \sqrt{\frac{c - 1/2}{c}}, \quad c = \frac{1}{2(1 - \gamma^2)}. \quad (2.88)$$

L'écart quadratique moyen est donc $\sigma = 1 - \gamma^2$. Il reste à donner la signification de γ . Pour ceci, considérons la fonction d'autocorrélation pour un processus de moyenne nulle.

$$\begin{aligned} \langle x(0)x(\tau) \rangle &= \int_{\mathbb{R}^2} dx dy x y W(x) P(x, 0|y, \tau) \\ &= \frac{d}{\sqrt{2\pi}} \int_{\mathbb{R}^2} dx dy x y e^{-((a+1/2)x^2 - 2bxy + cy^2)} \\ &= \frac{d}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial b} \int_{\mathbb{R}^2} dx dy e^{-((a+1/2)x^2 - 2bxy + cy^2)} \\ &= \frac{d}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial b} \left(\frac{\pi^2}{(a + 1/2)c - b^2} \right)^{1/2} \\ &= \frac{d}{2} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{b}{((a + 1/2)c - b^2)^{3/2}} \\ &\stackrel{(2.86)}{=} \sqrt{\frac{c - 1/2}{c}} \\ &\stackrel{(2.88)}{=} \gamma. \end{aligned} \quad (2.89)$$

$\gamma(\tau)$ est donc la fonction d'autocorrélation du processus.

Utilisant les relations de Chapman-Kolmogorov dans le cas homogène, nous avons

pour $\tau_1, \tau_2 \geq 0$

$$\begin{aligned}
\gamma(\tau_1 + \tau_2) &\stackrel{(2.89)}{=} \int_{\mathbb{R}^2} dx dy xy W(x) P(x, 0|y, \tau_1 + \tau_2) \\
&\stackrel{(2.41)}{=} \int_{\mathbb{R}^2} dx dy xy W(x) \int_{\mathbb{R}} dz P(x, 0|z, \tau_1) P(z, 0|y, \tau_2) \\
&= \int_{\mathbb{R}^2} dx dz x W(x) P(x, 0|z, \tau_1) \int_{\mathbb{R}} dy y P(z, 0|y, \tau_2) \\
&\stackrel{\textcircled{1}}{=} \gamma(\tau_2) \int_{\mathbb{R}^2} dx dz x z W(x) P(x, 0|z, \tau_1) \\
&\stackrel{(2.89)}{=} \gamma(\tau_1) \gamma(\tau_2). \tag{2.90}
\end{aligned}$$

L'égalité $\textcircled{1}$ résulte de

$$\langle y \rangle = \int_{\mathbb{R}} dy y P(z, 0|y, \tau_2) \stackrel{(2.87)}{=} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \int_{\mathbb{R}} dy y e^{-\frac{(y-\gamma z)^2}{2\sigma}} = \gamma z. \tag{2.91}$$

Seule la fonction exponentielle possède la propriété (2.90), il existe donc un nombre $C \in \mathbb{R}$ tel que $\langle x(0)x(\tau) \rangle = \gamma(\tau) = e^{-C\tau}$. C est positif pour que $P(x, 0|y, \tau)$ atteigne la distribution d'équilibre $W(y)$ lorsque $\tau \rightarrow \infty$.

\Leftarrow) Réciproquement, si le processus gaussien stationnaire avec fonction d'autocorrélation (covariance) exponentielle, il est identique (à une transformation d'échelle près) au processus d'Ornstein-Uhlenbeck, lequel possède la propriété de Markov (voir la section 3.2.2). ■

Chapitre 3

Processus markoviens diffusifs

3.1 Équation de Fokker-Planck

Nous allons présenter des spécialisations de l'équation de Chapman-Kolmogorov pour des processus markoviens homogènes qui sont très utiles pour décrire diverses situations physiques. Dans ce qui suit, on considère les processus de Markov continus. Ils sont dits *diffusifs*, dans le sens où la théorie développée permet de généraliser la notion de diffusion brownienne à une large classe de systèmes. Les processus à valeur discrète seront traités dans le chapitre suivant.

À titre de motivation reprenons le mouvement brownien, et calculons les moments du déplacement de la particule à partir d'une position initiale x_0 au temps $t_0 = 0$. Selon la relation (1.24) ces moments valent¹

$$\begin{aligned} \langle (\Delta x)^k \rangle_{x_0} &\equiv \int_{\mathbb{R}} dx (x - x_0)^k P(x_0|x, t) \\ &= \int_{\mathbb{R}} dx (x - x_0)^k \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}} \\ &\stackrel{u=\frac{x-x_0}{\sqrt{2Dt}}}{=} (2Dt)^{k/2} \int_{\mathbb{R}} du u^k \frac{e^{-u^2/2}}{\sqrt{2\pi}} \\ &= C(k) \times \begin{cases} 0, & k = 1, \\ 2Dt, & k = 2, \\ (2\pi t)^{k/2}, & k \geq 3, \end{cases} \end{aligned} \quad (3.1)$$

où $C(k)$ peut être calculé par

$$\int_{\mathbb{R}} dx x^n e^{-ax^2} = \begin{cases} \frac{1}{a^{\frac{n+1}{2}}} \frac{(n-1)!!}{2^{\frac{n}{2}}} \sqrt{\pi}, & n \text{ pair}, \\ 0, & n \text{ impair}. \end{cases} \quad (3.2)$$

Le caractère diffusif se traduit par le fait que $\langle (\Delta x)^2 \rangle_{x_0}$ est de l'ordre t et les moments supérieurs $\langle (\Delta x)^k \rangle_{x_0}$, $k > 2$, tendent vers zéro plus vite que t lorsque $t \rightarrow 0$. Ces considérations conduisent à la définition suivante.

¹Si $t_0 \neq 0$, il suffit de remplacer partout t par $t - t_0$.

Définition 3.1 (Processus diffusif) *Un processus de Markov homogène est diffusif s'il existe deux fonctions $a(x)$ et $b(x)$ telles que la probabilité de transition $P(x_0|x, t)$ satisfait*

$$\begin{aligned} (i) \quad \langle \Delta x \rangle_{x_0} &= \int_{\mathbb{R}} dx (x - x_0) P(x_0|x, t) \stackrel{t \sim 0}{=} a(x_0)t + \mathcal{O}(t^\alpha), \quad \alpha > 1, \\ (ii) \quad \langle (\Delta x)^2 \rangle_{x_0} &= \int_{\mathbb{R}} dx (x - x_0)^2 P(x_0|x, t) \stackrel{t \sim 0}{=} b(x_0)t + \mathcal{O}(t^\alpha), \quad \alpha > 1, \\ (iii) \quad \langle (\Delta x)^k \rangle_{x_0} &= \int_{\mathbb{R}} dx (x - x_0)^k P(x_0|x, t) \stackrel{t \sim 0}{=} \mathcal{O}(t^\alpha), \quad \alpha > 1, \quad k > 2. \end{aligned}$$

Les fonctions $a(x)$ et $b(x)$ s'appellent respectivement *fonction de dérive* et *fonction de diffusion* du processus.

On va montrer que $P(x_0|x, t)$ obéit à une équation différentielle de second ordre, l'équation de Fokker-Planck

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t} P(x_0|x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} (a(x)P(x_0|x, t)) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} (b(x)P(x_0|x, t))}, \quad (3.3)$$

avec condition initiale $P(x_0|x, t = 0) = \delta(x - x_0)$.

Preuve Le processus étant de Markov homogène, l'équation de Chapman-Kolmogorov pour un instant $t + \Delta t$ donne

$$P(x_0|x, t + \Delta t) = \int_{\mathbb{R}} dy P(x_0|y, t) P(y|x, \Delta t). \quad (3.4)$$

On est conduit à examiner $P(y|x, \Delta t)$ pour un temps Δt infinitésimal auquel on va appliquer les conditions (i)-(iii). On cherche à établir une équation différentielle pour $P(x_0|x, t)$. Soit $\phi(x)$ une fonction infiniment différentiable à support compact, alors en multipliant les deux membres de (3.4) par $\phi(x)$ et en intégrant sur x

$$\int_{\mathbb{R}} dx P(x_0|x, t + \Delta t) \phi(x) = \int_{\mathbb{R}} dy \int_{\mathbb{R}} dx P(x_0|y, t) P(y|x, \Delta t) \phi(x). \quad (3.5)$$

La variable d'intégration du membre de gauche étant muette, on y fait la substitution $x \rightarrow y$. En réordonnant l'ordre des termes du membre de droite on a

$$\int_{\mathbb{R}} dy P(x_0|y, t + \Delta t) \phi(y) = \int_{\mathbb{R}} dy P(x_0|y, t) \int_{\mathbb{R}} dx P(y|x, \Delta t) \phi(x). \quad (3.6)$$

Étant donné que Δt est infinitésimal et que $\lim_{\Delta t \rightarrow 0} P(y|x, \Delta t) = \delta(x - y)$, seules les valeurs de x proches de y contribuent à la dernière intégrale. On peut donc faire un développement limité de $\phi(x)$ en $x = y$, ainsi

$$\begin{aligned} \int_{\mathbb{R}} dy P(x_0|y, t + \Delta t) \phi(y) &\stackrel{\Delta t \sim 0}{\simeq} \int_{\mathbb{R}} dy P(x_0|y, t) \int_{\mathbb{R}} dx P(y|x, \Delta t) \times \\ &\quad \times \left(\phi(y) + (x - y)\phi'(y) + \frac{1}{2}(x - y)^2\phi''(y) + \mathcal{O}((x - y)^3) \right) \\ &\stackrel{\Delta t \sim 0}{\simeq} \int_{\mathbb{R}} dy P(x_0|y, t) \left(\phi(y) + \phi'(y)a(y)\Delta t + \frac{1}{2}\phi''(y)b(y)\Delta t \right. \\ &\quad \left. + \mathcal{O}((\Delta t)^\alpha) \right). \quad (3.7) \end{aligned}$$

Pour le dernier passage, on a utilisé les conditions (i) à (iii) de la page 44 avec $x_0 = y$. En réordonnant les termes de (3.7) et en prenant la limite $\Delta t \rightarrow 0$ on obtient

$$\underbrace{\frac{1}{\Delta t} \int_{\mathbb{R}} dy \phi(y) (P(x_0|y, t + \Delta t) - P(x_0|y, t))}_{\stackrel{\Delta t \rightarrow 0}{=} \int_{\mathbb{R}} dy \phi(y) \frac{\partial}{\partial t} P(x_0|y, t)} = \int_{\mathbb{R}} dy P(x_0|y, t) \left(\phi'(y) a(y) + \frac{1}{2} \phi''(y) b(y) \right). \quad (3.8)$$

Intégrant par parties le membre de droite

$$\int_{\mathbb{R}} dy \phi(y) \frac{\partial}{\partial t} P(x_0|y, t) = \int_{\mathbb{R}} dy \phi(y) \left(-\frac{\partial}{\partial y} (a(y) P(x_0|y, t)) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y^2} (b(y) P(x_0|y, t)) \right), \quad (3.9)$$

relation valable pour toute fonction ϕ , ce qui établit l'équation de Fokker-Planck (3.3) et achève la preuve. ■

Remarques

- (i) L'équation de Fokker-Planck est donc définie par la *fonction de dérive* $a(x)$ qui caractérise un mouvement de type balistique, et la fonction $b(x) \geq 0$ qui, elle, caractérise la diffusion.
- (ii) L'équation de Fokker-Planck est dite *linéaire* si²

$$a(x) = a_1 + a_2 x, \quad b(x) = b, \quad (3.10)$$

et *quasi-linéaire* si $a(x)$ est non linéaire et $b(x) = b$. Si l'équation est linéaire, alors la solution est gaussienne.

- (iii) Une solution de (3.3) avec la condition initiale $P(x_0, t_0|x, t = t_0) = \delta(x - x_0)$ est appelée *solution fondamentale*, et définit la probabilité de transition d'un processus de Markov diffusif. Pour déterminer totalement le processus en question, il faut encore donner $W(x, t)$. Par linéarité de l'équation de Fokker-Planck

$$P(x, t) = \int_{\mathbb{R}} dx_0 W(x_0, t_0) P(x_0, t_0|x, t) \quad (3.11)$$

est encore solution, où $W(x_0, t_0)$ est une *distribution de conditions initiales*. On a

$$P(x, t)|_{t=t_0} = W(x, t_0). \quad (3.12)$$

Dorénavant, on omettra l'écriture de la condition initiale dans (3.3).

- (iv) La distribution $P_s(x, t)$ est *stationnaire* si $\frac{\partial}{\partial t} P_s(x, t) = 0$. Une distribution stationnaire (si elle existe) est alors solution de

$$\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x} (b(x) P_s(x)) = a(x) P_s(x). \quad (3.13)$$

- (v) La distribution *approche la distribution stationnaire* au cours du temps si

$$\lim_{t \rightarrow \infty} P(x, t) = P_s(x). \quad (3.14)$$

◇

²Le terme linéaire se rapporte ici aux propriétés de $a(x)$ et $b(x)$. L'équation de Fokker-Planck est, elle, toujours linéaire pour P .

3.2 Processus de Wiener et d'Ornstein-Uhlenbeck

Les deux processus considérés sont des cas particuliers de l'équation de Fokker-Planck pour une certaine définition de $a(x)$ et $b(x)$.

3.2.1 Mouvement brownien (processus de Wiener)

Le cas particulier $a = 0$ et $b = 2D$, $D = (\beta m \gamma)^{-1}$, dans (3.3) donne l'équation de diffusion (1.17). Le processus markovien correspondant est défini par

$$P(x_1, t_1 | x_2, t_2) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D(t_2 - t_1)}} e^{-\frac{(x_2 - x_1)^2}{4D(t_2 - t_1)}}, \quad t_2 > t_1, \quad (3.15)$$

$$W(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}, \quad t > 0. \quad (3.16)$$

Ce processus est dit *processus de Wiener*. Il est homogène (mais non-stationnaire), gaussien et de moyenne nulle. Ses réalisations sont les trajectoires browniennes issues de l'origine.

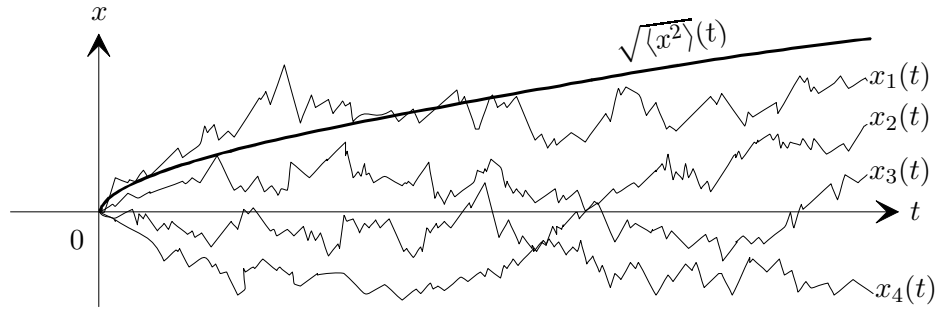


FIG. 3.1 – Réalisations du processus de Wiener et trajectoires browniennes. La courbe épaisse représente $\sqrt{\langle x^2 \rangle}(t) = \sqrt{2Dt}$, comportement caractéristique d'un processus diffusif.

On peut vérifier explicitement que le processus de Wiener défini par (3.15) et (3.16) satisfait les relations de compatibilité de Chapman-Kolmogorov (2.41) et (2.42).

La covariance du processus de Wiener est

$$C(t_1, t_2) = \langle x(t_1)x(t_2) \rangle = 2D \min(t_1, t_2). \quad (3.17)$$

Cette dernière relation se vérifie en calculant d'abord pour $t_2 > t_1$

$$\begin{aligned} \langle x(t_1)x(t_2) \rangle &= \int_{\mathbb{R}^2} dx_1 dx_2 x_1 x_2 \underbrace{W(x_1, t_1; x_2, t_2)}_{=W(x_1, t_1)P(x_1, t_1; x_2, t_2)} \\ &\stackrel{(3.15)}{=} \int_{\mathbb{R}} dx_1 x_1 \frac{1}{\sqrt{4Dt_1}} e^{-\frac{x_1^2}{4Dt_1}} \underbrace{\int_{\mathbb{R}} dx_2 x_2 \frac{1}{\sqrt{4D(t_2 - t_1)}} e^{-\frac{(x_2 - x_1)^2}{4D(t_2 - t_1)}}}_{=x_1} \\ &= \int_{\mathbb{R}} dx_1 x_1^2 \frac{1}{\sqrt{4Dt_1}} e^{-\frac{x_1^2}{4Dt_1}} \\ &\stackrel{(3.2)}{=} 2Dt_1. \end{aligned} \quad (3.18)$$

Comme $\langle x(t_1)x(t_2) \rangle$ est une fonction symétrique on trouve (3.17) en général.

Application : phase aléatoire et élargissement spectral.

On considère un champ électromagnétique $\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_0 e^{-i\omega_0 t + i\phi(t)}$ où $\phi(t)$ est un processus stochastique de Wiener qui obéit à l'équation de diffusion avec constante de diffusion D . On va montrer que la transformée de Fourier de la fonction de corrélation du champ

$$\tilde{C}(\omega) = \int_{\mathbb{R}} dt e^{i\omega t} C(t), \quad (3.19)$$

avec

$$C(t_1 - t_2) = \langle \mathcal{E}(t_1) \mathcal{E}^*(t_2) \rangle, \quad (3.20)$$

est égale à la lorentzienne

$$\tilde{C}(\omega) = |\mathcal{E}_0|^2 \frac{2D}{(\omega - \omega_0)^2 + D^2}. \quad (3.21)$$

L'élargissement spectral est donc donné par la constante de diffusion D . On a en effet

$$\langle \mathcal{E}(t_1) \mathcal{E}(t_2)^* \rangle = |\mathcal{E}_0|^2 e^{-i\omega_0(t_1 - t_2)} \langle e^{i(\phi(t_1) - \phi(t_2))} \rangle. \quad (3.22)$$

Posant $f(t) = \delta(t - t_1) - \delta(t - t_2)$, et en se souvenant de la fonction génératrice du processus de Wiener

$$\left\langle e^{i \int_{\mathbb{R}} dt f(t) \phi(t)} \right\rangle = e^{-D \int_{\mathbb{R}} dt \int_{\mathbb{R}} ds f(t) f(s) \min(t, s)}, \quad (3.23)$$

on peut écrire

$$\left\langle e^{i(\phi(t_1) - \phi(t_2))} \right\rangle = e^{-D(\min(t_1, t_1) - 2\min(t_1, t_2) + \min(t_2, t_2))} = e^{-D|t_1 - t_2|}, \quad (3.24)$$

dont la transformée de Fourier est précisément (3.21).

3.2.2 Processus d'Ornstein-Uhlenbeck de la vitesse

Ce processus est défini par $a(v) = -\gamma v$, $b(v) = \frac{2\gamma}{\beta m} = 2\gamma^2 D$ et décrit la thermalisation d'une particule dans un fluide à l'équilibre thermique. L'équation de Fokker-Planck (3.3) donne

$$\frac{\partial}{\partial t} P(v, t) = \gamma \frac{\partial}{\partial v} (v P(v, t)) + \gamma^2 D \frac{\partial^2}{\partial v^2} P(v, t). \quad (3.25)$$

Le processus markovien correspondant est défini par la probabilité de transition solution de (3.25) avec $P(v_1, t_1 | v_2, t_2 = t_1) = \delta(v_2 - v_1)$ qui est

$$P(v_1, t_1 | v_2, t_2) = \sqrt{\frac{m\beta}{2\pi}} \frac{1}{\sqrt{1 - e^{-2\gamma(t_2 - t_1)}}} \exp \left[-\beta \frac{1}{2} m \frac{(v_2 - v_1 e^{-\gamma(t_2 - t_1)})^2}{1 - e^{-2\gamma(t_2 - t_1)}} \right], \quad (3.26)$$

et il existe une distribution stationnaire qui est celle de Maxwell de la vitesse

$$W(v) = \sqrt{\frac{m\beta}{2\pi}} e^{-\beta \frac{1}{2} m v^2}. \quad (3.27)$$

Le processus d'Ornstein-Uhlenbeck est *stationnaire et gaussien de moyenne nulle*

$$\langle v(t) \rangle = \int_{\mathbb{R}} dv v W(v) = 0. \quad (3.28)$$

On peut à nouveau vérifier par le calcul explicite que les distributions (3.27) et (3.28) satisfont aux relations de Chapman-Kolmogorov (2.41) et (2.42). Pour des raisons de symétrie, les moments impairs sont nuls. Calculons la fonction d'autocorrélation des vitesses. Comme le processus est de moyenne nulle, sa fonction d'autocorrélation coïncide avec sa covariance. Considérons d'abord la vitesse moyenne au temps t , donnée une vitesse initiale v_0 au temps t_0 , soit selon (3.26)

$$\int_{\mathbb{R}} dv v P(v_0, t_0 | v, t) = v_0 e^{-\gamma(t-t_0)} = \langle v \rangle_{v_0, t_0}(t), \quad (3.29)$$

donc

$$\begin{aligned} \langle v(t_0) v(t) \rangle &= \int_{\mathbb{R}^2} dv_0 dv v_0 v \underbrace{W(v_0, t_0; v, t)}_{W(v_0, t_0)P(v_0, t_0 | v, t)} \\ &= \int_{\mathbb{R}} dv_0 v_0 W(v_0) \int_{\mathbb{R}} dv v P(v_0, t_0 | v, t) \\ &\stackrel{(3.29)}{=} \int_{\mathbb{R}} dv_0 v_0^2 W(v_0) e^{-\gamma(t-t_0)} \\ &= \frac{1}{\beta m} e^{-\gamma(t-t_0)}. \end{aligned} \quad (3.30)$$

Remarquons que ce processus étant gaussien, stationnaire, markovien (car il est solution de l'équation de Fokker-Planck), alors par le théorème de Doob sa covariance doit être exponentielle, ce que confirme le calcul (3.30). Le processus d'Ornstein-Uhlenbeck (au choix des constantes β , m , γ près³) est donc l'unique processus qui est à la fois gaussien stationnaire et markovien.

Calculons encore la fluctuation de la vitesse, donnée une condition initiale $\{v_0, t_0\}$.

$$\begin{aligned} \langle v^2 \rangle_{v_0, t_0}(t) &= \int_{\mathbb{R}} dv v^2 P(v_0, t_0 | v, t) \\ &= \frac{1}{\beta m} \left(1 - e^{-2\gamma(t-t_0)} \right) + v_0^2 e^{-2\gamma(t-t_0)}. \end{aligned} \quad (3.31)$$

Les équation (3.29) et (3.31) montrent que la mémoire de la condition initiale est perdue pour $t \rightarrow \infty$, tandis que (3.30) et (3.31) indiquent que les fluctuations approchent de la valeur de l'équilibre thermique $\frac{1}{\beta m}$. Plus généralement, on voit sur (3.26) que $P(v_0, t_0 | v, t)$ tend vers la distribution de Maxwell (3.27) lorsque $t - t_0 \rightarrow \infty$.

3.3 Lien avec l'équation de Langevin

On remarque que $\langle v \rangle_{v_0, t_0}(t)$ et $\langle v^2 \rangle_{v_0, t_0}(t)$ ont exactement la même valeur que dans la théorie de Langevin (voir les équations (1.82) et (1.91) aux pages 17 et 18 respectivement).

De quelle façon l'équation de Langevin définit-elle un processus stochastique de Markov homogène ?

³Par le changement d'échelle $\sqrt{\beta m} v = u$ on se ramène aux notations de la démonstration du théorème de Doob, section 2.3.2.

3.3.1 Bruit blanc

Pour ceci, il faut définir les corrélations multiples de $v(t)$ à partir de celle de la force aléatoire $f(t)$. Dans la section 1.2, nous avons fait l'hypothèse de corrélation instantanée de la force (1.86), sans rien dire des corrélations d'ordre supérieur. Le processus complet associé à $f(t)$ est désormais défini comme gaussien avec covariance $\langle f(t_1)f(t_2) \rangle = \Gamma \delta(t_1 - t_2)$, $\langle f \rangle(t) = 0$. Un tel processus avec covariance singulière est appelé *bruit blanc*. Cette origine terminologique provient du fait que la transformée de Fourier de $\langle f(t_1)f(t_2) \rangle$ est constante, c'est-à-dire indépendante des fréquences, donc donne même poids à toutes les fréquences du spectre d'où l'association terminologique de ce bruit avec la couleur blanche.

(i) La fonction génératrice du bruit blanc est

$$G(f) = e^{-\frac{\Gamma}{2} \int_{\mathbb{R}} dt |f(t)|^2}. \quad (3.32)$$

On se souvient en effet que la fonction génératrice d'un processus gaussien de covariance $C(t_1, t_2)$ est

$$G(f) = e^{-\frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^2} dt_1 dt_2 f(t_1) f(t_2) C(t_1, t_2)}, \quad (3.33)$$

donc

$$C(t_1, t_2) = \Gamma \delta(t_1 - t_2), \quad (3.34)$$

ce qui conduit immédiatement à (3.32).

(ii) Si $f(t)$ est un bruit blanc, alors $\int_0^t ds f(s) = x(t)$ est un processus de Wiener. Puisque le bruit blanc est gaussien et que la relation entre $x(t)$ et $f(t)$ est linéaire, le processus $x(t)$ est également gaussien (voir le lemme 2.7 à la page 38). Ce dernier est donc entièrement défini par sa covariance

$$\langle x(t_1)x(t_2) \rangle = \Gamma \int_0^{t_1} ds_1 \int_0^{t_2} ds_2 \delta(s_1 - s_2) = \Gamma \min(t_1, t_2), \quad (3.35)$$

qui est identique à celle du processus de Wiener.

(iii) Le processus gaussien avec covariance $\langle f(t_1)f(t_2) \rangle = \Gamma(t_2 - t_1)$ où $\Gamma(t)$ est une fonction rapidement décroissante appelée *bruit coloré*.

Lemme 3.1 *Le processus des vitesses engendré par l'équation de Langevin*

$$\frac{d}{dt}v(t) = -\gamma v(t) + \sqrt{\frac{2\gamma}{\beta m}} f(t), \quad (3.36)$$

où $f(t)$ est un bruit blanc, $\langle f(t_1)f(t_2) \rangle = \delta(t_1 - t_2)$, avec une distribution thermique des vitesses initiales est identique au processus d'Ornstein-Uhlenbeck.

Preuve (Lemme 3.1) Pour ce qui est du processus de Langevin, la relation entre $v(t)$ et $f(t)$ est linéaire, donc $v(t)$ est un processus gaussien car un processus gaussien reste gaussien sous des transformations linéaires (voir le lemme 2.7). De plus, les deux processus ont la même moyenne $\langle v \rangle(t) = 0$ et la même covariance $\langle v(t_1)v(t_2) \rangle = \frac{1}{\beta m} e^{-\gamma(t_2 - t_1)}$. Par conséquent, comme la covariance d'un processus gaussien le détermine univoquement, ces deux processus sont identiques. On conclut que le processus de la vitesse engendré par (3.36) jouit de la propriété de Markov puisque le processus d'Ornstein-Uhlenbeck la possède. ■

On voit qu'il y a une relation étroite entre la description des fluctuations par une équation de Langevin et celle donnée par l'équation de Fokker-Planck. Du point de vue de la physique, la loi d'évolution est généralement régie par une équation différentielle déterministe telle que

$$\frac{d}{dt}x(t) = F(x(t)). \quad (3.37)$$

Si le système est de plus soumis à des perturbations aléatoires dont l'échelle de variation est beaucoup plus rapide que les temps caractéristiques de l'évolution $x(t)$, il est simple et naturel d'envisager un modèle "à la Langevin" en y ajoutant un bruit blanc

$$\frac{d}{dt}x(t) = F(x(t)) + f(t), \quad \langle f(t_1)f(t_2) \rangle = \Gamma \delta(t_1 - t_2). \quad (3.38)$$

Γ doit être déterminé par la physique du problème. Par exemple, Γ est donné par les fluctuations dans l'état stationnaire, s'il existe.⁴ Comme la solution de (3.38) est entièrement déterminée par la condition initiale x_0 en t_0 , on a la propriété de Markov pour chaque réalisation $f(t)$ (voir l'exemple 1 à la page 28). Nous allons montrer que $x(t)$ reste markovien après la moyenne $\langle \cdot \rangle_{bb}$ sur les réalisations du bruit blanc. Pour une réalisation du bruit blanc $f(t)$ les distributions du processus $x(t)$ sont donc

$$W_f(x_1, t_1; \dots; x_n, t_n) = P_f(x_0, t_0 | x_1, t_1) P_f(x_1, t_1 | x_2, t_2) \dots P_f(x_{n-1}, t_{n-1} | x_n, t_n), \quad (3.39)$$

avec $P_f(x_0, t_0 | x_1, t_1) = \delta(x_1 - \phi_f(x_0, t_0; t_1))$. Ici, le flot $\phi_f(x_0, t_0; t)$ dépend de l'action de la force entre t_0 et t . La moyenne de $W_f(x_1, t_1; \dots; x_n, t_n)$ sur la force $f(t)$ se factorise et conserve la propriété de Markov, puisqu'il n'y a aucune corrélation de la force entre les intervalles successifs $t_0 - t_1, t_1 - t_2, t_2 - t_3$, etc.

$$W(x_1, t_1; \dots; x_n, t_n) = \langle P_f(x_0, t_0 | x_1, t_1) \rangle_{bb} \langle P_f(x_1, t_1 | x_2, t_2) \rangle_{bb} \dots \langle P_f(x_{n-1}, t_{n-1} | x_n, t_n) \rangle_{bb}. \quad (3.40)$$

Par conséquent, toutes les propriétés du processus sont déterminées par $P(x_1, t_1 | x_2, t_2) = \langle P_f(x_1, t_1 | x_2, t_2) \rangle_{bb}$ qui obéit à l'équation de Fokker-Planck. De plus, comme les corrélations du bruit blanc sont invariantes sous les translations temporelles, les probabilités moyennées $\langle P_f(x_1, t_1 | x_2, t_2) \rangle_{bb}$ héritent de cette propriété. Ainsi, *le processus induit par le bruit blanc à partir de l'équation (3.37) est markovien homogène*. La propriété de Markov est perdue si on a à faire à un bruit coloré.

Pour établir l'équation de Fokker-Planck correspondante, il faut déterminer la fonction de dérive $a(x)$ et la fonction de diffusion $b(x)$. Pour ce faire, nous déterminons les moments du déplacement à partir de x_0 au temps t_0 directement à partir de l'équation différentielle (3.3) et les identifions aux quantités (i) à (iii) de la page 44.

(i) $a(x)$. En intégrant (3.38) sur un intervalle temporel $t - t_0$ petit, on a

$$\underbrace{\int_{t_0}^t ds \frac{d}{ds} x(s)}_{=x(t)-x_0} = \underbrace{\int_{t_0}^t ds F(x(s))}_{\stackrel{t \sim t_0}{\simeq} F(x_0)(t-t_0)} + \int_{t_0}^t ds f(s). \quad (3.41)$$

En prenant la moyenne de (3.41) sur les réalisations du bruit blanc sachant que $\langle f \rangle_{bb} = 0$ et en notant que $F(x_0)$ n'est pas aléatoire (x_0 est fixé)

$$\langle x(t) - x_0 \rangle_{bb} \simeq F(x_0)(t - t_0) + \underbrace{\int_{t_0}^t ds \langle f \rangle(s)}_{=0}, \quad (3.42)$$

⁴Le coefficient Γ qui mesure l'amplitude du bruit blanc peut être introduit dans la covariance comme dans (3.37), ou dans l'équation différentielle par le changement $f(t) \rightarrow \sqrt{\Gamma}f(t)$ comme dans (3.36).

donc

$$a(x_0) = F(x_0). \quad (3.43)$$

(ii) $b(y)$. En procédant de la même façon

$$\begin{aligned} \langle (x(t) - x_0)^2 \rangle_{bb} &= \int_{t_0}^t ds_1 \int_{t_0}^t ds_2 \left\langle (F(x(s_1)) + f(s_1))(F(x(s_2)) + f(s_2)) \right\rangle \\ &\stackrel{t \sim t_0}{\simeq} F(x_0)^2 (t - t_0)^2 + \int_{t_0}^t ds_1 \int_{t_0}^t ds_2 \underbrace{\langle f(s_1)f(s_2) \rangle}_{=\Gamma \delta(s_1 - s_2)} \\ &= F(x_0)^2 (t - t_0)^2 + \Gamma (t - t_0) \\ &= \Gamma (t - t_0) + \mathcal{O}((t - t_0)^2), \end{aligned} \quad (3.44)$$

donc

$$b(x_0) = \Gamma. \quad (3.45)$$

L'équation de Fokker-Planck correspondant à (3.38) est donc

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} (F(x)P(x, t)) + \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} P(x, t). \quad (3.46)$$

Exemple (Équation de Smoluchowski pour la position) Une particule dans un champ de force $F(x)$ avec friction γ obéit à

$$\frac{d}{dt} v(t) = \frac{1}{m} F(x(t)) - \gamma v(t). \quad (3.47)$$

On suppose que la friction est forte et qu'on peut négliger l'accélération $\frac{d}{dt} v(t) \sim 0$ devant les autres termes. Ceci donne pour la position, avec adjonction d'un bruit blanc $f(t)$

$$\frac{d}{dt} x(t) = \frac{F(x(t))}{m\gamma} + f(t). \quad (3.48)$$

En appliquant (3.43) et (3.46), on trouve

$$a(x_0) = \frac{F(x_0)}{m\gamma}, \quad b(x_0) = \Gamma, \quad (3.49)$$

ce qui donne l'équation de Fokker-Planck suivante

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{F(x)}{m\gamma} P(x, t) \right) + \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} P(x, t). \quad (3.50)$$

Elle est identique à l'équation de Smoluchowski (1.48) (dérivée à partir de la marche aléatoire asymétrique). Si $F(x) = -\frac{d}{dx} V(x)$, on a l'état stationnaire $P_s(x)$ déterminé par

$$\frac{\Gamma}{2} \frac{\partial}{\partial x} P_s(x) = -\frac{1}{m\gamma} \left(\frac{d}{dx} V(x) \right) P_s(x), \quad (3.51)$$

avec solution

$$P_s(x) = C e^{-\frac{2}{\Gamma m \gamma} V(x)}, \quad (3.52)$$

C étant une constante de normalisation. Pour avoir l'équilibre thermique $P_e(x) = C e^{-\beta V(x)}$, il faut que $\frac{2}{\Gamma m \gamma} = \beta$, ce qui impose la relation de Einstein $D = \frac{\Gamma}{2} = \frac{1}{\beta m \gamma}$. \diamond

3.4 Équation de Fokker-Planck à plusieurs variables

Considérons un processus stochastique de Markov vectoriel à n composantes homogène, $\mathbf{x}(t) = (x_1(t), \dots, x_n(t))$. On suppose que les n variables du processus satisfont à des conditions semblables à celles de la définition 3.1

$$\int_{\mathbb{R}^n} d^3\mathbf{x} (x - x_0)_i P(\mathbf{x}_0|\mathbf{x}, t) = a_i(\mathbf{x}_0) t + \mathcal{O}(t^\alpha), \quad \alpha > 1, \quad (3.53)$$

$$\int_{\mathbb{R}^n} d^3\mathbf{x} (x - x_0)_i (x - x_0)_j P(\mathbf{x}_0|\mathbf{x}, t) = b_{ij}(\mathbf{x}_0) t + \mathcal{O}(t^\alpha), \quad \alpha > 1, \quad (3.54)$$

avec $\mathbf{a} \in \mathbb{R}^n$ le vecteur de dérive dans \mathbb{R}^n et $\mathbf{b} \in M_n(\mathbb{R})$ la matrice de diffusion $n \times n$ symétrique réelle $b_{ij} = b_{ji} \in \mathbb{R}$. L'équation de Fokker-Planck à plusieurs variables associée est (en omettant l'écriture des conditions initiales)

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t} P(\mathbf{x}, t) = - \sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial x_i} (a_i(\mathbf{x}) P(\mathbf{x}, t)) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} (b_{ij}(\mathbf{x}) P(\mathbf{x}, t)).} \quad (3.55)$$

Sa dérivation est la généralisation immédiate du cas scalaire (3.3).

3.4.1 Équation de Kramers

L'équation de Kramers (un cas particulier de l'équation de Fokker-Planck (3.55)) décrit le mouvement aléatoire d'une particule dans l'espace de phase. Le processus $\{\mathbf{x}(t), \mathbf{v}(t)\}$ est vectoriel. Pour la simplicité nous nous limitons à une dimension d'espace, de sorte que le processus $\{x(t), v(t)\}$ a deux composantes. L'étude de Kramers généralise celle du mouvement brownien et celle de Langevin dans le sens que la première ne s'occupait que de la position $x(t)$ et la seconde que de la vitesse $v(t)$. Nous partons des équations du mouvement dans un champ de force $F(x)$ avec friction γ et bruit blanc $f(t)$

$$\frac{d}{dt} x(t) = v(t), \quad (3.56)$$

$$\frac{d}{dt} v(t) = -\gamma v(t) + \frac{F(x(t))}{m} + \sqrt{\frac{2\gamma}{\beta m}} f(t). \quad (3.57)$$

Pour établir l'équation de Fokker-Planck correspondante, dite *équation de Kramers*, il faut déterminer les fonctions

$$\mathbf{a}(x, v) = \begin{pmatrix} a_x(x, v) \\ a_v(x, v) \end{pmatrix}, \quad (3.58)$$

et

$$\mathbf{b}(x, v) = \begin{pmatrix} b_{xx}(x, v) & b_{xv}(x, v) \\ b_{vx}(x, v) & b_{vv}(x, v) \end{pmatrix}, \quad (3.59)$$

avec $b_{xv}(x, v) = b_{vx}(x, v)$. En utilisant la méthode exposée à la page 50 on a pour $t \rightarrow t_0$

$$\begin{aligned} \langle (x(t) - x_0) \rangle_{bb} &\simeq v_0 (t - t_0) && \implies a_x(x_0, v_0) = v_0 \\ \langle (v(t) - v_0) \rangle_{bb} &\simeq \left(-\gamma v_0 + \frac{F(x_0)}{m} \right) (t - t_0) && \implies a_v(x_0, v_0) = -\gamma v_0 + \frac{F(x_0)}{m} \\ \langle (x(t) - x_0)^2 \rangle_{bb} &\simeq (v_0 (t - t_0))^2 = \mathcal{O}((t - t_0)^2) && \implies b_{xx}(x_0, v_0) = 0 \\ \langle (x(t) - x_0)(v(t) - v_0) \rangle_{bb} &\simeq v_0 \left(-\gamma v_0 + \frac{F(x_0)}{m} \right) (t - t_0)^2 && \implies b_{xv}(x_0, v_0) = b_{vx}(x_0, v_0) = 0 \\ \langle (v(t) - v_0)^2 \rangle_{bb} &\simeq \frac{2\gamma}{\beta m} (t - t_0) && \implies b_{vv}(x_0, v_0) = \frac{2\gamma}{\beta m}. \end{aligned}$$

En substituant ces valeurs dans (3.55) on obtient l'équation de Kramers

$$\boxed{\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} P(x, v, t) + v \frac{\partial}{\partial x} P(x, v, t) + \frac{F(x)}{m} \frac{\partial}{\partial v} P(x, v, t) \\ = \gamma \left(\frac{\partial}{\partial v} (v P(x, v, t)) + \frac{1}{\beta m} \frac{\partial^2}{\partial v^2} P(x, v, t) \right). \end{aligned}} \quad (3.60)$$

Cette équation sert de point de départ à de nombreuses études, par exemple celle de la métastabilité (voir la section 3.5 à la page 54). On introduit la *densité de particules*⁵

$$\rho(x, t) = \int_{\mathbb{R}} dv P(x, v, t) \quad (3.61)$$

et le *courant de particule*

$$j(x, t) = \int_{\mathbb{R}} dv v P(x, v, t). \quad (3.62)$$

En intégrant (3.60) sur v tout en supposant que $\lim_{v \rightarrow \pm\infty} P(x, v, t) = 0$, on obtient l'équation de continuité qui relie $\rho(x, t)$ et $j(x, t)$

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x, t) + \frac{\partial}{\partial x} j(x, t) = 0. \quad (3.63)$$

En multipliant (3.60) par v puis en intégrant le résultat sur v on obtient l'équation à laquelle satisfait le courant de particule $j(x, t)$

$$\frac{\partial}{\partial t} j(x, t) + \frac{\partial}{\partial x} \int_{\mathbb{R}} dv v^2 P(x, v, t) + \frac{F(x)}{m} \rho(x, t) = -\gamma j(x, t). \quad (3.64)$$

Remarque L'équation de Kramers a la structure d'une *équation cinétique*

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x, v, t) + v \frac{\partial}{\partial x} P(x, v, t) + \frac{F(x)}{m} \frac{\partial}{\partial v} P(x, v, t) = I_P(x, v, t). \quad (3.65)$$

L'opérateur linéaire I_P sur $P(x, v, t)$ représente l'effet des collisions de la particule avec son environnement. Il s'agit d'un *opérateur de collision*. Ici, $I_P(x, v, t)$ ne prend en compte que les effets de friction décrits phénoménologiquement et des collisions via le bruit blanc.

L'équation de Boltzmann aura cette structure avec I_P décrivant la dynamique microscopique des collisions.

Si $I_P(x, v, t) = 0$, la connaissance du flot du système différentiel $\dot{x}(t) = v(t)$, $m\dot{v}(t) = F(x(t))$ permet de résoudre (3.65). Posons $\omega = (x, v)$, $t \rightarrow \phi(\omega_0, t) = \omega(t)$ une trajectoire de condition initiale ω_0 , et $P(\omega_0)$ une distribution des conditions initiales, alors la distribution au temps t est définie par

$$P(\omega, t) = \int_{\mathbb{R}^2} d\omega_0 P(\omega_0) \delta(\omega - \phi(\omega_0, t)) = P(\phi^{-1}(\omega, t)) \quad (3.66)$$

et vérifie

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\omega, t) + v \frac{\partial}{\partial x} P(\omega, t) + \frac{F(x)}{m} \frac{\partial}{\partial v} P(\omega, t) = 0. \quad (3.67)$$

Dès que $I_P \neq 0$, l'équation de Kramers ne peut en général pas être résolue analytiquement et il faut recourir à des approximations dictées par la physique. \diamond

⁵Cette densité est normalisée à 1. En considérant N particules indépendantes et changeant $\rho(x, t) \rightarrow N\rho(x, t)$, on peut la normaliser à N .

3.5 Application à la métastabilité

Nous désirons étudier le temps de vie d'une particule soumise à des fluctuations thermiques dans un puits de potentiel. Il s'agit d'une application directe du modèle de Kramers. On considère une particule dans un potentiel $V(x)$ décrit la figure 3.2.

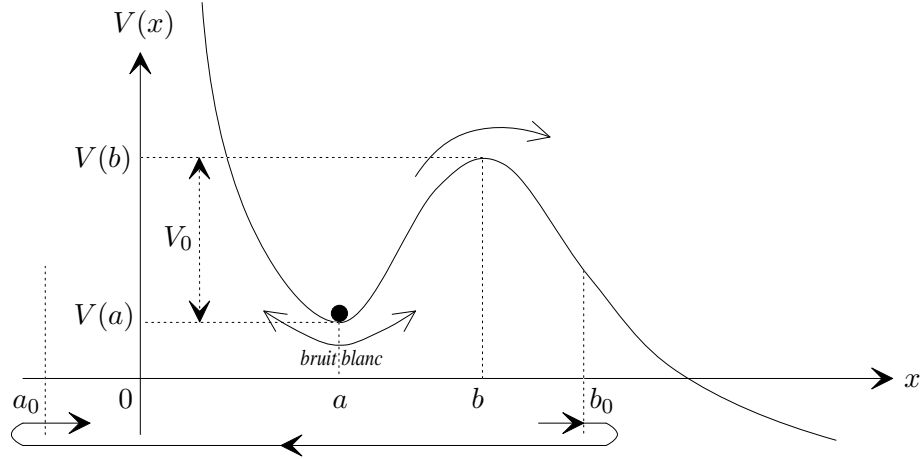


FIG. 3.2 – Particule fluctuant autour de sa position d'équilibre a dans un potentiel $V(x)$ et soumise à un bruit blanc (fluctuations thermiques). Selon l'amplitude des fluctuations, elle peut franchir la barrière de potentiel V_0 en passant dans la région $x > b$. On simule un état stationnaire par un terme de puits en b_0 qui absorbe la particule, ensuite réinjectée par un terme de source en a_0 .

Supposons tout d'abord que la particule dans le puits de potentiel occupe la position d'équilibre a . Cependant à cause du mouvement engendré par fluctuations thermiques elle pourra franchir la barrière de potentiel d'amplitude V_0 en b . Le processus de franchissement d'une telle barrière par les fluctuations thermiques est dit *activation thermique*. Cet effet peut par exemple représenter la dissociation d'une molécule dans un solvant de température T . Kramers suppose que la particule est soumise à la force aléatoire $f(t)$ représentant les fluctuations du milieu, et il faut donc résoudre les équations de Kramers pour la distribution de probabilité. On cherche le temps de vie d'une particule localisée au voisinage de a au temps $t = 0$. Comme la force $F(x(t))$ dérive du potentiel, $F(x(t)) = -\frac{d}{dx}V(x(t))$, si $f(t) = 0$ on a l'équation déterministe

$$\frac{d^2}{dt^2}x(t) = -\frac{V'(x(t))}{m} - \gamma v(t). \quad (3.68)$$

Une particule de condition initiale $x_0 < a$, $v_0 = 0$ va évoluer vers le point d'équilibre $x = a$. Si on enclenche $f(t)$ et si l'énergie thermique est faible comparée à V_0 , $k_B T \ll V_0$, la particule va parfois gagner suffisamment d'énergie cinétique pour franchir la barrière. Le cas $k_B T \gg V_0$ est sans grand intérêt car la particule s'échappe librement du puits. Par la suite, on suppose donc $k_B T \ll V_0$. La notion de temps de vie reste à préciser et on peut adopter différents points de vue pour la définir.

En principe, on doit résoudre (3.60) avec distribution initiale centrée en a , et déterminer la probabilité de trouver la particule dans $\{x \in [b, \infty[\}$. Le temps de vie peut alors être défini comme le temps moyen du premier passage de la particule en $x = b$. Il n'y a pas d'état stationnaire dans ce cas, car le potentiel n'est pas confinant, et le calcul de la solution de (3.60) n'est pas aisé.

On adopte ici un autre point de vue en modifiant la description de la façon suivante : on imagine que la particule, lorsqu'elle a franchi le point b , disons en b_0 , est réinjectée avec même vitesse à gauche de l'origine en a_0 . Cet effet est décrit formellement par l'adjonction d'un terme $S(x, t)$ à l'équation de Kramers, qui joue le rôle de puits en b_0 (absorption de la particule) et source en a_0 , et qui est nul pour $x \in [a_0, b_0]$. Dans ces conditions, il se crée un état stationnaire avec courant stationnaire entre a_0 et b_0 . Il n'est pas nécessaire d'explicitier la forme de $S(x, t)$ par la suite car on basera l'étude uniquement sur les propriétés de l'état stationnaire, $x \in [a_0, b_0]$. L'effet de l'absorption de la particule en b_0 est donné par la condition de bord

$$P(x = b_0, v, t) = 0. \quad (3.69)$$

D'autre part, comme le potentiel est confinant pour $x \rightarrow -\infty$, on prendra $a_0 = -\infty$.

Remarquons d'abord que le courant stationnaire est uniforme : par l'équation de continuité (3.63) en régime stationnaire on a

$$\frac{\partial}{\partial x} j(x) = -\frac{\partial}{\partial t} \rho(x) = 0, \quad (3.70)$$

donc $j = C \in \mathbb{R}$ est une constante. Le temps de vie est alors défini par

$$\tau = \frac{1}{j}. \quad (3.71)$$

On va résoudre l'équation de Kramers (3.60) en régime stationnaire et de *friction forte* $\gamma \gg 1$. On suppose un développement de $P(x, v)$ en puissances inverses de γ de la forme

$$P(x, v) = \sum_{k \geq 0} \frac{1}{\gamma^k} P^{(k)}(x, v) = P^{(0)}(x, v) + \frac{1}{\gamma} P^{(1)}(x, v) + \frac{1}{\gamma^2} P^{(2)}(x, v) + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\gamma^3}\right), \quad (3.72)$$

et on cherche à satisfaire l'équation (3.60) à chaque ordre en puissance de γ . En insérant (3.72) dans (3.60) on obtient

$$\begin{aligned} \sum_{k \geq 0} \frac{1}{\gamma^k} \left(v \frac{\partial}{\partial x} P^{(k)}(x, v) + \frac{F(x)}{m} \frac{\partial}{\partial v} P^{(k)}(x, v) \right) \\ = \sum_{k \geq -1} \frac{1}{\gamma^k} \left(\frac{\partial}{\partial v} (v P^{(k+1)}(x, v)) + \frac{1}{\beta m} \frac{\partial^2}{\partial v^2} P^{(k+1)}(x, v) \right). \end{aligned} \quad (3.73)$$

Le coefficient du terme d'ordre γ obtenu pour $k = -1$ dans le membre de droite doit s'annuler

$$\frac{\partial}{\partial v} \left(v P^{(0)}(x, v) + \frac{1}{\beta m} \frac{\partial^2}{\partial v^2} P^{(0)}(x, v) \right) = 0. \quad (3.74)$$

La solution est de la forme

$$P^{(0)}(x, v) = \varphi(v) \phi(x), \quad (3.75)$$

où

$$\varphi(v) = \sqrt{\frac{\beta m}{2\pi}} e^{-\beta \frac{1}{2} m v^2} \quad (3.76)$$

est la maxwellienne et $\phi(x)$ une fonction de x uniquement encore inconnue. L'égalité des termes pour $k = 0$ dans (3.73) impose

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial v} \left(v P^{(1)}(x, v) + \frac{1}{\beta m} \frac{\partial}{\partial v} P^{(1)}(x, v) \right) &= v \frac{\partial}{\partial x} P^{(0)}(x, v) + \frac{F(x)}{m} \frac{\partial}{\partial v} P^{(0)}(x, v) \\ &\stackrel{(3.75)}{=} v \left(\frac{\partial}{\partial x} \phi(x) - \beta F(x) \phi(x) \right) \varphi(v). \end{aligned} \quad (3.77)$$

On vérifie que la solution de (3.77) pour $P^{(1)}(x, v)$ est de la forme

$$P^{(1)}(x, v) = - \left(\frac{\partial}{\partial x} \phi(x) - \beta F(x) \phi(x) \right) v \varphi(v) + \psi(x) \varphi(v), \quad (3.78)$$

où $\psi(x)$ ne dépend que de x . Cela provient du fait que

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial v} \left(v^2 \varphi(v) + \underbrace{\frac{1}{\beta m} \frac{\partial}{\partial v} (v \varphi(v))}_{= \frac{1}{\beta m} \varphi(v) - v^2 \varphi(v)} \right) &= \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{1}{\beta m} \varphi(v) \right) = -v \varphi(v). \end{aligned} \quad (3.79)$$

En collectant les termes

$$P(x, v) = \underbrace{\phi(x) \varphi(v)}_{P^{(0)}(x, v)} + \frac{1}{\gamma} \underbrace{\left(\psi(x) \varphi(v) - \left(\frac{\partial}{\partial x} \phi(x) - \beta F(x) \phi(x) \right) v \varphi(v) \right)}_{= P^{(1)}(x, v)} + \mathcal{O} \left(\frac{1}{\gamma^2} \right). \quad (3.80)$$

Le courant est alors avec $\int_{\mathbb{R}} dv v^2 \varphi(v) = \frac{1}{\beta m}$,

$$j(x) = \int_{\mathbb{R}} dv v P(x, v) \stackrel{(3.80)}{=} -\frac{1}{\gamma} \left(\frac{1}{\beta m} \frac{d}{dx} \phi(x) - \frac{F(x)}{m} \phi(x) \right) + \mathcal{O} \left(\frac{1}{\gamma^2} \right). \quad (3.81)$$

Comme $j(x) = j$ est uniforme, on peut maintenant déterminer la fonction $\phi(x)$ en terme de j . Écrivant $F(x) = -\frac{\partial}{\partial x} V(x)$, (3.81) donne

$$\frac{\partial}{\partial x} \phi(x) + \beta \left(\frac{\partial}{\partial x} V(x) \right) \phi(x) = -\beta m \gamma j. \quad (3.82)$$

Posons

$$\phi(x) = e^{-\beta V(x)} \mathcal{X}(x), \quad (3.83)$$

d'où

$$\frac{d}{dx} \mathcal{X}(x) = -\beta m \gamma j e^{\beta V(x)}, \quad (3.84)$$

et selon la condition de bord (3.69), la fonction $\mathcal{X}(x)$ satisfait $\mathcal{X}(b_0) = 0$ et

$$\mathcal{X}(x) = \beta m \gamma j \int_x^{b_0} dx e^{\beta V(x)}, \quad (3.85)$$

ce qui donne

$$\phi(x) = \beta m \gamma j e^{-\beta V(x)} \int_x^{b_0} dx e^{\beta V(x)}. \quad (3.86)$$

Finalement, la densité est

$$\rho(x) = \int_{\mathbb{R}} dv P(x, v) \stackrel{(3.80)}{=} \phi(x) + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\gamma}\right). \quad (3.87)$$

La normalisation de la densité $\int_{-\infty}^{b_0} dx \rho(x) = 1$ implique alors à l'ordre dominant

$$1 = \int_{-\infty}^{b_0} dx \phi(x) + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\gamma}\right) \stackrel{(3.86)}{=} \beta m \gamma j \int_{-\infty}^{b_0} dx e^{-\beta V(x)} \int_x^{b_0} dy e^{\beta V(y)} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\gamma}\right). \quad (3.88)$$

Pour estimer ces intégrales, on suppose $k_B T \ll V_0$ si bien que le minimum du potentiel $V(x)$ en $x = a$ et le maximum en $x = b$ sont très étroits, puis on réalise l'approximation parabolique. Dans la première intégrale, c'est le minimum en a qui compte, et dans la deuxième c'est le maximum en b qui compte :

$$V(x) = V(a) + \frac{1}{2} V''(a) (x - a)^2 + \mathcal{O}(|x - a|^3), \quad (3.89)$$

$$V(y) = V(b) - \frac{1}{2} |V''(b)| (y - b)^2 + \mathcal{O}(|y - b|^3). \quad (3.90)$$

On étend les deux intégrales sur tout \mathbb{R} (la rapide décroissance de l'intégrand le permet en bonne approximation), ce qui donne

$$1 = j \beta m \gamma e^{\beta(V(b)-V(a))} \int_{\mathbb{R}} dx e^{-\beta \frac{1}{2} V''(a) x^2} \int_{\mathbb{R}} dy e^{-\beta \frac{1}{2} |V''(b)| y^2} = j m \gamma \frac{2\pi e^{\beta(V(b)-V(a))}}{\sqrt{V''(a)|V''(b)|}}, \quad (3.91)$$

d'où le résultat final, dit *formule de Kramers*

$$\boxed{\tau = \frac{1}{j} = \frac{2\pi m \gamma e^{\beta(V(b)-V(a))}}{\sqrt{V''(a)|V''(b)|}}}. \quad (3.92)$$

Si $V''(a)$ est grand, cela signifie que le puits est étroit et la particule se trouve "proche" de la barrière, donc le temps de vie τ à l'intérieur du puits diminue. De même, si $V''(b)$ est grand, la barrière est étroite et donc τ diminue. Si $V(b) - V(a)$ est grand, la barrière est haute et τ augmente. Si la température augmente, alors le temps de vie diminue ce qui signifie que les fluctuations thermiques accroissent la probabilité de franchissement de la barrière de potentiel.

Il faut bien souligner que la particule considérée est classique. Si la particule est quantique, il s'ajoute à l'effet d'activation thermique la possibilité de franchir la barrière de potentiel par effet tunnel. La compétition entre ces deux phénomènes donne lieu à un intéressant problème dans la théorie quantique des systèmes ouverts.

A l'aide d'autres méthodes, l'étude de l'équation de Kramers est aussi possible dans le cas de *friction faible*, c'est-à-dire lorsque $\gamma \ll 1$.

3.6 Le laser

L'équation de Fokker-Planck à plusieurs variables trouve une application intéressante dans l'étude de l'intensité et de la phase d'un laser. L'équation d'évolution de l'amplitude

E d'un mode laser peut être modélisée par

$$\frac{d}{dt}E = \underbrace{(a - c)E - b|E|^2E}_{=h(E)} + f(t), \quad (3.93)$$

où a est le *coefficient de pompage*, b le *coefficient d'amortissement* et c le *coefficient d'interaction*. $h(E)$ représente donc la partie déterministe du modèle, qui est non linéaire, tandis que $f(t)$ est un bruit blanc (complexe) tel que

$$\langle f(t) \rangle = 0, \quad (3.94)$$

$$\langle f(t_1) f(t_2) \rangle = 0, \quad (3.95)$$

$$\langle f(t_1) f(t_2)^* \rangle = D \delta(t_1 - t_2). \quad (3.96)$$

Ce bruit blanc représente les diverses sources de fluctuations sur le fonctionnement du laser telle qu'émission spontanée dans d'autres modes, vibration de la cavité, etc.

Considérons d'abord la partie déterministe du problème ($f(t) = 0$). On déduit l'équation d'évolution pour l'intensité lumineuse $I = |E|^2$

$$\frac{d}{dt}I(t) = 2I(t)(a - c - bI(t)) \equiv F(I(t)). \quad (3.97)$$

En écrivant $F(I) = -\frac{d}{dI}V(I)$ où $V(I) = -(a - c)I^2 + \frac{2b}{3}I^3$ joue le rôle d'un potentiel, on trouve les points d'équilibre stables correspondant aux minima de $V(I)$, soit

- au-dessous du seuil de fonctionnement $a \leq c : I_0 = 0$,
- au-dessus du seuil de fonctionnement $a > c : I_0 = \frac{a-c}{b} > 0$.

En présence du bruit, la distribution de probabilité de l'amplitude $P(E, E^*, t)$ (considérant E et E^* comme des variables indépendantes) obéit à l'équation de Fokker-Planck

$$\frac{\partial}{\partial t}P = -\frac{\partial}{\partial E}(h(E)P) - \frac{\partial}{\partial E^*}(h^*(E)P) + D\frac{\partial^2}{\partial E\partial E^*}P. \quad (3.98)$$

En effet, l'équation de Fokker-Planck (3.55) est dans notre cas

$$\frac{\partial}{\partial t}P = -\frac{\partial}{\partial E}(a_E P) - \frac{\partial}{\partial E^*}(a_{E^*} P) + \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial E^2}(b_E P) + \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial E^{*2}}(b_{E^*} P) + \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial E\partial E^*}(b_{EE^*} P), \quad (3.99)$$

où $a_E, a_{E^*}, b_E, b_{E^*}$ et b_{EE^*} sont les composantes des vecteurs de dérive et de la matrice de diffusion. Ces derniers s'obtiennent selon la méthode exposée à la page 50. Notons $\Delta E = E(\Delta t) - E_0$ et $\Delta E^* = E^*(\Delta t) - E_0^*$, avec E_0 la condition initiale.

(i) a_E :

$$\begin{aligned} \langle \Delta E \rangle_{bb} &= \left\langle \int_0^{\Delta t} ds (h(E) + f(s)) \right\rangle \\ &= \int_0^{\Delta t} ds h(E) + \int_0^{\Delta t} ds \underbrace{\langle f(s) \rangle}_{\stackrel{(3.94)}{=} 0} \\ &\stackrel{\Delta t \sim 0}{\simeq} \underbrace{h(E_0)}_{=a_E} \Delta t \end{aligned} \quad (3.100)$$

(ii) a_{E^*} :

$$\langle \Delta E^* \rangle_{bb} = \left\langle \int_0^{\Delta t} ds (h(E^*) + f^*(s)) \right\rangle \stackrel{\Delta t \sim 0}{\simeq} \underbrace{h(E_0^*)}_{=a_{E^*}} \Delta t \quad (3.101)$$

(iii) b_E :

$$\begin{aligned} \langle (\Delta E)^2 \rangle_{bb} &= \left\langle \int_0^{\Delta t} ds_1 \int_0^{\Delta t} ds_2 (h(E(s_1)) + f(s_1)) (h(E(s_2)) + f(s_2)) \right\rangle \\ &= \int_0^{\Delta t} ds_1 \int_0^{\Delta t} ds_2 h(E(s_1))h(E(s_2)) + \int_0^{\Delta t} ds_1 \int_0^{\Delta t} ds_2 \underbrace{\langle f(s_1)f(s_2) \rangle}_{\stackrel{(3.95)}{=} 0} \\ &\quad + 2 \int_0^{\Delta t} ds_1 \int_0^{\Delta t} ds_2 h(E(s_1)) \underbrace{\langle f(s_2) \rangle}_{\stackrel{(3.94)}{=} 0} \\ &\stackrel{\Delta t \sim 0}{\simeq} h(E_0)h(E_0^*)(\Delta t)^2, \end{aligned} \quad (3.102)$$

d'où

$$b_E = 0. \quad (3.103)$$

(iv) b_{E^*} : de façon similaire on trouve

$$b_{E^*} = 0. \quad (3.104)$$

(v) b_{EE^*} :

$$\begin{aligned} \langle \Delta E \Delta E^* \rangle_{bb} &= \left\langle \int_0^{\Delta t} ds_1 \int_0^{\Delta t} ds_2 (h(E(s_1)) + f(s_1)) (h^*(E(s_2)) + f^*(s_2)) \right\rangle \\ &\stackrel{\Delta t \sim 0}{\simeq} \underbrace{D}_{=b_{EE^*}} \Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^2) \end{aligned} \quad (3.105)$$

En insérant les expressions trouvées pour a_E , a_{E^*} , b_E , b_{E^*} et b_{EE^*} dans (3.99) on trouve bien l'équation de Fokker-Planck (3.98) du modèle.

Écrivons $E = E(I, \phi) = \sqrt{I}e^{i\phi}$ et considérons $I = EE^*$ et $\phi = \frac{i}{2}(\ln(E^*) - \ln(E))$ comme variables indépendantes. On calcule avec

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial E} &= \frac{\partial I}{\partial E} \frac{\partial}{\partial I} + \frac{\partial \phi}{\partial E} \frac{\partial}{\partial \phi} \\ \frac{\partial}{\partial E^*} &= \frac{\partial I}{\partial E^*} \frac{\partial}{\partial I} + \frac{\partial \phi}{\partial E^*} \frac{\partial}{\partial \phi} \end{cases} \quad (3.106)$$

les termes du membre de droite de l'équation de Fokker-Planck

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial E}(h(E)P) &= P \frac{\partial}{\partial E} h(E) + h(E) \frac{\partial P}{\partial E} \\ &= ((a-c) - 2bI)P + ((a-c)I - bI^2) \frac{\partial}{\partial I} P - \frac{i}{2}((a-c) - bI) \frac{\partial}{\partial \phi} P \\ &= \frac{\partial}{\partial I} ([(a-c)I - bI^2] P) - \frac{i}{2}((a-c) - bI) \frac{\partial}{\partial \phi} P, \end{aligned} \quad (3.107)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial E^* \partial E} P &= \frac{\partial}{\partial I} P + E^* \frac{\partial}{\partial E^*} \frac{\partial}{\partial I} P - \frac{i}{2E} \frac{\partial}{\partial E^*} \frac{\partial}{\partial \phi} P \\ &= \frac{\partial}{\partial I} P + I \frac{\partial^2}{\partial I^2} P + \frac{1}{4I} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} P. \end{aligned} \quad (3.108)$$

En introduisant (3.107), son complexe conjugué et (3.108) dans (3.98), on obtient pour $P(I, \phi, t)$

$$\frac{\partial}{\partial t} P = -2 \frac{\partial}{\partial I} \left(((a-c)I - bI^2) P \right) + D \frac{\partial}{\partial I} \left(I \frac{\partial}{\partial I} P \right) + \frac{D}{4I} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} P. \quad (3.109)$$

Considérons la distribution de l'intensité du laser $\bar{P}(I, t) = \int_0^{2\pi} d\phi P(I, \phi, t)$. \bar{P} obéit à l'équation (3.109) sans le dernier terme.⁶ L'équation de stationnarité pour \bar{P} est donc

$$\frac{\partial}{\partial I} \left\{ -2 \left((a-c)I - bI^2 \right) \bar{P} + DI \frac{\partial}{\partial I} \bar{P} \right\} = 0, \quad (3.110)$$

et puisque $\lim_{I \rightarrow \infty} \bar{P}(I) = 0$

$$\frac{D}{4} \frac{\partial}{\partial I} \bar{P} = (2(a-c) - bI) \bar{P}, \quad (3.111)$$

d'où la solution stationnaire

$$\bar{P}^s(I) = C e^{\frac{2}{D} \left((a-c)I - \frac{b}{2} I^2 \right)}, \quad (3.112)$$

où C est tel que $\int_0^\infty dI \bar{P}^s(I) = 1$. (3.112) peut encore s'écrire

$$\bar{P}^s(I) = C e^{-\frac{b}{2D} (I - I_0)^2}, \quad I_0 = \frac{a-c}{b}. \quad (3.113)$$

Lorsque $a - c > 0$ (laser en fonctionnement), $\bar{P}^s(I)$ a son maximum en $I_0 = \frac{a-c}{b}$.

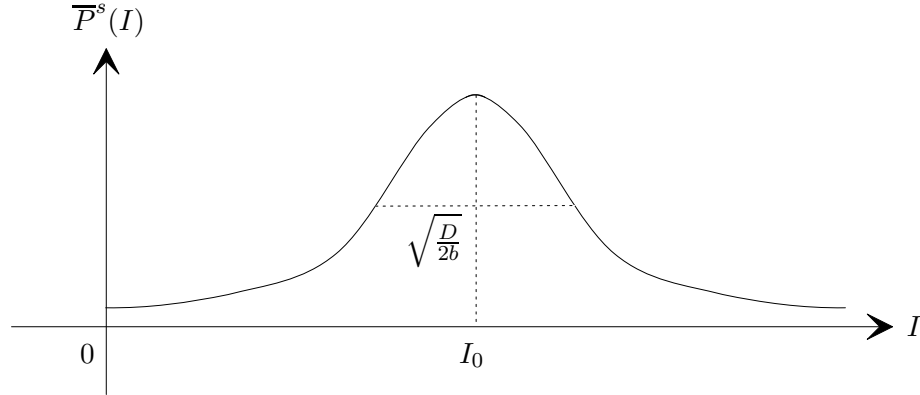


FIG. 3.3 – La distribution de probabilité stationnaire de l'intensité du laser est une gaussienne centrée en I_0 de largeur $\sqrt{\frac{D}{2b}}$.

L'intensité moyenne ne coïncide pas exactement avec I_0 :

$$\langle I \rangle_s = \int_0^\infty dI I \bar{P}^s(I) = I_0 + C \int_{I_0}^\infty dx (x - I_0) e^{-\frac{b}{2D} x^2}. \quad (3.114)$$

⁶On suppose que $P(I, \phi, t)$ et ses dérivées s'annulent lorsque I tend vers l'infini et que $P(I, \phi, t)$ est 2π -périodique en ϕ , donc $\int_0^{2\pi} d\phi \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} P = 0$.

La correction est de l'ordre $e^{-\frac{b}{D}I_0^2}$, donc très petite lorsque le bruit est faible (D petit).

Étudions à présent le régime non stationnaire linéarisé dans l'intensité. La linéarisation de l'équation de Fokker-Planck (3.109) consiste à linéariser le terme de dérive au voisinage de I_0 , en posant $I = I_0 + x$, soit

$$(a - c)I - bI^2 \simeq -bI_0x, \quad (3.115)$$

et à prendre les coefficients de diffusion constants à la valeur de I_0 . L'équation linéarisée pour $P(x, \phi, t)$ est donc

$$\frac{\partial}{\partial t}P = 2bI_0 \frac{\partial}{\partial x}(xP) + DI_0 \frac{\partial^2}{\partial x^2}P + \frac{D}{4I_0} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}P. \quad (3.116)$$

Avec cette approximation, l'évolution de $x = I - I_0$ et de la phase ϕ sont indépendantes. On voit en effet qu'on peut résoudre (3.116) pour une distribution factorisée $P(x, \phi, t) = P_1(x, t)P_2(\phi, t)$ avec

$$\frac{\partial}{\partial t}P_1 = 2bI_0 \frac{\partial}{\partial x}(xP_1) + DI_0 \frac{\partial^2}{\partial x^2}P_1, \quad (3.117)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}P_2 = \frac{D}{4I_0} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}P_2. \quad (3.118)$$

Selon (3.117), $x(t) = I(t) - I_0$ est un processus d'Ornstein-Uhlenbeck. En se rapportant aux propriétés déjà établies de ce processus on trouve immédiatement que l'intensité moyenne approche la valeur I_0 avec temps de relaxation $\tau_I = \frac{1}{2bI_0} = \frac{1}{2(a-c)}$:

$$\langle I(t) - I_0 \rangle = \langle x(t) \rangle = e^{-2bI_0t}, \quad (3.119)$$

et les corrélations d'intensité sont

$$\left\langle (I(t_1) - I_0) (I(t_2) - I_0) \right\rangle = \frac{D}{2b} e^{-2bI_0|t_2 - t_1|}. \quad (3.120)$$

Selon (3.118), la phase accomplit une diffusion brownienne, et le temps caractéristique de ses fluctuations est $\tau_\phi = \frac{2I_0}{D}$:

$$\langle \phi^2(t) \rangle = \frac{D}{2I_0}t. \quad (3.121)$$

Cette description linéarisée, où l'intensité et la phase évoluent indépendamment, est valable si $\tau_\phi \gg \tau_I$, soit $a - c \gg \frac{1}{2}\sqrt{bD}$. Lorsque l'intensité a atteint sa valeur stationnaire (dans le temps τ_I), la phase poursuit une diffusion brownienne. En se rapportant au résultat (3.21) on en conclut un élargissement spectral de l'ordre de $\frac{D}{I_0}$.

3.7 Intégrale de chemin

3.7.1 Mouvement brownien sans absorption

Le problème que nous nous posons est comment calculer la moyenne d'une fonctionnelle $F(x(\cdot))$ des chemins browniens. La notation $x(\cdot)$ signifie que F dépend du chemin $x(t)$ pour toutes les valeurs de t . Considérons les chemins issus de x_0 en t_0 et qui aboutissent en x au temps t . Si $F(x(\cdot))$ ne dépend de $x(t)$ que par l'entremise d'un nombre fini de temps

t_1, \dots, t_n , $F(x(\cdot))$ s'identifie à une fonction $F(x_1, \dots, x_n)$ de n variables, et nous savons d'après la définition générale que sa moyenne est donnée par

$$\int_{\mathbb{R}^n} dx_1 \dots dx_n P(x_0, t_0 | x_1, t_1; \dots; x_n, t_n; x, t) F(x_1, \dots, x_n). \quad (3.122)$$

Le cas général se traite par passage au continu de façon analogue à la construction de l'intégrale ordinaire. Divisons l'intervalle $[t_0, t]$ en $n + 1$ intervalles égaux de longueur

$$\tau = \frac{t - t_0}{n + 1}, \quad (3.123)$$

et posons

$$t_k = t_0 + k\tau, \quad k = 0, \dots, n, \quad t_{n+1} = t. \quad (3.124)$$

Selon la propriété de Markov, la probabilité de trouver le chemin en $[x_1, x_1 + dx_1]$ en τ , $[x_2, x_2 + dx_2]$ en 2τ , ..., $[x_n, x_n + dx_n]$ en $n\tau$ factorise

$$P(x_0, t_0 | x_1, t_1; \dots; x_n, t_n; x, t) dx_1 \dots dx_n = P(x_0, t_0 | x_1, t_1) \dots P(x_n, t_n | x, t) dx_1 \dots dx_n. \quad (3.125)$$

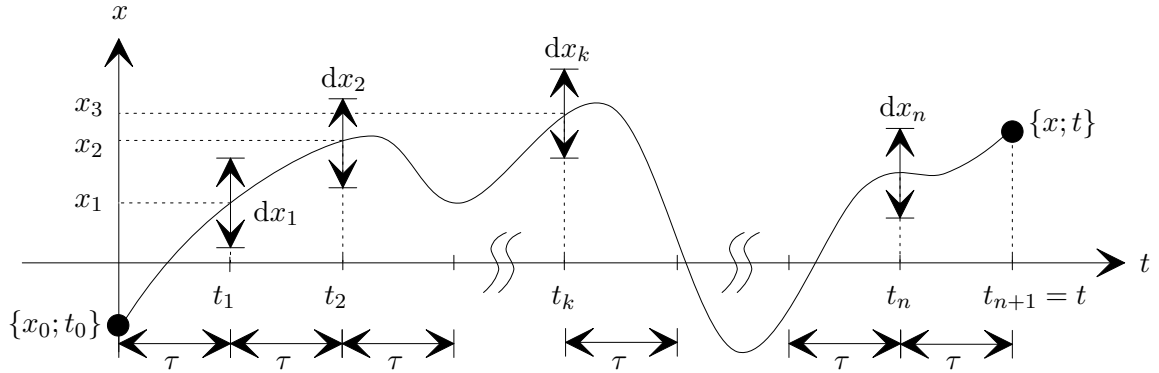


FIG. 3.4 – Discrétisation de la trajectoire brownienne. Les points x_1, \dots, x_n sont susceptibles de varier. Seuls les points de départ x_0 et d'aboutissement x sont fixés.

La probabilité de transition du mouvement brownien étant

$$P(x_0, t_0 | x_1, t_1) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D(t_2 - t_1)}} e^{-\frac{(x_2 - x_1)^2}{4D(t_2 - t_1)}}, \quad (3.126)$$

(3.125) devient

$$P(x_0, t_0 | x_1, t_1; \dots; x_n, t_n; x, t) dx_1 \dots dx_n = \left(\frac{1}{4\pi D\tau} \right)^{\frac{n+1}{2}} e^{-\frac{1}{4D} \frac{1}{\tau} \sum_{k=0}^n (x_{k+1} - x_k)^2} dx_1 \dots dx_n. \quad (3.127)$$

Remarquons ensuite que dans la limite $\tau \rightarrow 0$ la somme qui figure à l'exposant tend formellement vers une intégrale

$$\begin{aligned} \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\tau} \sum_{k=0}^n (x_{k+1} - x_k)^2 &= \lim_{\tau \rightarrow 0} \tau \sum_{k=0}^n \underbrace{\left(\frac{x(t_0 + (k+1)\tau) - x(t_0 + k\tau)}{\tau} \right)^2}_{\stackrel{\tau \rightarrow 0}{\equiv} \left(\frac{d}{dt'} x(t') \right)_{t'=k\tau}^2} \\ &= \int_{t_0}^t dt' \left(\frac{d}{dt'} x(t') \right)^2. \end{aligned} \quad (3.128)$$

Définissons par la limite de (3.127) lorsque $\tau \rightarrow 0$ (ou, ce qui est équivalent, $n \rightarrow \infty$) le "poids d'un chemin"

$$\lim_{n \rightarrow \infty} P(x_0, t_0 | x_1, t_1; \dots; x_n, t_n; x, t) dx_1 \dots dx_n = D[x(\cdot)] e^{-\frac{1}{4D} \int_{t_0}^t dt' \left(\frac{d}{dt'} x(t')\right)^2} \doteq dW. \quad (3.129)$$

Dans (3.129),

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{4\pi D\tau} \right)^{\frac{n+1}{2}} dx_1 \dots dx_n = D[x(\cdot)], \quad (3.130)$$

représente "l'intégrale multiple" sur toutes les variables de chemin. La notation (3.129), bien que formelle, est très suggestive et couramment utilisée par les physiciens. Le mathématicien N. Wiener (1894-1964) a montré qu'on pouvait lui donner une définition mathématique précise au sens de la théorie de l'intégration, appelé *mesure de Wiener conditionnelle* dW .

Si $F(x(\cdot))$ est une fonctionnelle des chemins débutant en $\{x_0, t_0\}$ et aboutissant en $\{x, t\}$, on peut alors écrire

$$\langle F(x(\cdot)) \rangle = \int_{x_0, t_0}^{x, t} dW F(x(\cdot)). \quad (3.131)$$

L'interprétation intuitive de (3.131) est que l'on somme sur tous les chemins possibles avec un poids $\tau e^{-\frac{1}{4D} \int_{t_0}^t dt' \left(\frac{d}{dt'} x(t')\right)^2}$. En pratique l'intégrale de chemin est donc définie par le passage à la discrétisation et la limite $n \rightarrow \infty$.

$$\langle F(x(\cdot)) \rangle = \lim_{n \rightarrow \infty} \int_{\mathbb{R}^n} dx_1 \dots dx_n P(x_0, t_0 | x_1, t_1, \dots, x_n, t_n; x, t) F(x_1, \dots, x_n), \quad (3.132)$$

où $F(x_1, \dots, x_n)$ est la fonctionnelle évaluée sur le chemin polygonal tel que $x_k = x(t_0 + k\tau)$.

3.7.2 Mouvement brownien avec absorption et formule de Feynman-Kac

Appliquons ces idées au mouvement brownien avec absorption. On suppose qu'en un point x la particule a la probabilité par unité de temps $\Omega(x)$ de disparaître. Par exemple, il peut s'agir d'une molécule sujette à une réaction chimique, et éliminée du système lorsque celle-ci a lieu. On s'intéresse à calculer $P_\Omega(x_0, t_0 | x, t)$, la probabilité moyenne de survie de la particule entre les temps t_0 et t et les points x_0 et x . Considérons pour commencer la probabilité que la particule ne soit pas absorbée le long d'une réalisation du mouvement, avec $x_k = x(t_0 + k\tau)$. Pour τ suffisamment petit, la probabilité de survie entre t_{k-1} et t_k est $(1 - \tau\Omega(x_k))$, ainsi cette probabilité est donnée en vertu de l'indépendance statistique par la fonctionnelle

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \prod_{k=0}^n (1 - \tau\Omega(x_k)) = \lim_{\tau \rightarrow 0} e^{-\tau \sum_{k=0}^n \Omega(x_k)} = e^{-\int_{t_0}^t dt' \Omega(x(t'))}, \quad (3.133)$$

où on a utilisé $e^{-\tau\Omega(x_k)} = 1 - \tau\Omega(x_k) + \mathcal{O}(\tau^2)$. Ceci est la probabilité que la particule ne soit pas absorbée pour une réalisation donnée. La probabilité de survie de $P_\Omega(x_0, t_0 | x, t)$

⁷On montre en fait que les chemins browniens sont non différentiables avec probabilité 1 pour la mesure dW . La notation (3.129) est donc purement formelle et mnémotechnique. Nous renvoyons par exemple à l'ouvrage [S] pour une étude mathématique précise

est la moyenne de (3.133) sur toutes les réalisations browniennes. Ainsi, il faut calculer la moyenne de (3.133) selon (3.132), en se rappelant que $\tau \rightarrow 0$ est équivalent à $n \rightarrow \infty$

$$\begin{aligned} P_\Omega(x_0, t_0|x, t) &= \lim_{n \rightarrow \infty} \int_{\mathbb{R}^n} dx_1 \dots dx_n P(x_0, t_0|x_1, t_1, \dots, x_n, t_n; x, t) e^{-\tau \sum_{k=0}^n \Omega(x_k)} \\ &\stackrel{(3.125)}{=} \lim_{n \rightarrow \infty} \int_{\mathbb{R}^n} dx_1 \dots dx_n P(x_0, t_0|x_1, t_1) \dots P(x_n, t_n|x, t) e^{-\tau \sum_{k=0}^n \Omega(x_k)}. \end{aligned} \quad (3.134)$$

Or on sait que (voir la section 2.2.3)

$$P(x_0, t_0|x, t) = \langle x_0 | T_{t-t_0} | x \rangle \quad (3.135)$$

est donné par les éléments de matrice du semi-groupe de diffusion

$$T_{t-t_0} = e^{-(t-t_0)G_0}, \quad (3.136)$$

avec générateur (2.58)

$$G_0 = -D \frac{d^2}{dx^2}. \quad (3.137)$$

Introduisons l'opérateur $\hat{\Omega}$ qui agit multiplicativement sur les états $|x\rangle$

$$\hat{\Omega} |x\rangle = \Omega(x) |x\rangle. \quad (3.138)$$

En introduisant (3.138) et (3.135) dans (3.134) avec $t_{i+1} - t_i = \tau \forall i = 0, \dots, n$ on a

$$P_\Omega(x_0, t_0|x, t) = \lim_{n \rightarrow \infty} \int_{\mathbb{R}^n} dx_1 \dots dx_n \langle x_0 | e^{-\tau \hat{\Omega}} e^{-\tau G_0} | x_1 \rangle \langle x_1 | \dots | x_n \rangle \langle x_n | e^{-\tau \hat{\Omega}} e^{-\tau G_0} | x \rangle. \quad (3.139)$$

La relation de fermeture $\int_{\mathbb{R}} dx |x\rangle \langle x| = \mathbb{1}$ pour chaque intégration x_1 à x_n conduit à

$$P_\Omega(x_0, t_0|x, t) = \langle x_0 | \lim_{n \rightarrow \infty} \left(e^{-\frac{(t-t_0)}{n+1} \hat{\Omega}} e^{-\frac{(t-t_0)}{n+1} G_0} \right)^{n+1} | x \rangle. \quad (3.140)$$

La *formule de Trotter* permet d'évaluer la limite (3.140).

Théorème 3.1 (Formule de Trotter) *Soient A et B deux opérateurs linéaires (qui ne commutent pas en général, $[A, B] \neq 0$), alors⁸*

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left(e^{\frac{A}{n}} e^{\frac{B}{n}} \right)^n = e^{A+B}. \quad (3.141)$$

Ce théorème sera démontré plus loin. En utilisant (3.141) dans (3.140) on obtient finalement

$$P_\Omega(x_0, t_0|x, t) = \langle x_0 | e^{-(t-t_0)G} | x \rangle, \quad (3.142)$$

$$G = G_0 + \hat{\Omega}, \quad (3.143)$$

d'où l'équation différentielle pour $P_\Omega(x_0, t_0|x, t)$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} P_\Omega(x_0, t_0|x, t) &= D \frac{\partial^2}{\partial x^2} P_\Omega(x_0, t_0|x, t) - \Omega(x) P_\Omega(x_0, t_0|x, t), \\ P_\Omega(x_0, t_0|x, t = t_0) &= \delta(x - x_0). \end{aligned} \quad (3.144)$$

⁸Pour les conditions précises de validité de la formule, consulter [Si].

Le cas particulier du mouvement brownien s'obtient naturellement en posant $\hat{\Omega} = 0$. Dans le cas où il y a une absorption $\Omega(x) \neq 0$, la probabilité de survie de la particule dans l'intervalle $t - t_0$, quel que soit son point d'aboutissement, est $\int_{\mathbb{R}} dx P_{\Omega}(x_0, t_0|x, t)$ qui reste inférieure à 1. $P_{\Omega}(x_0, t_0|x, t)$ ne représente donc plus une probabilité conditionnelle normalisée.

L'importance de ce résultat tient au fait qu'il réduit le calcul d'une intégrale fonctionnelle à la recherche d'une solution d'une équation différentielle partielle. Réciproquement, toute équation différentielle du type (3.144) a pour solution l'intégrale fonctionnelle

$$\int_{x_0, t_0}^{x, t} dW e^{-\int_{t_0}^t dt' \Omega(x(t'))}. \quad (3.145)$$

La formule (3.145), résolvant (3.144) s'appelle *formule de Feynman-Kac*. Dans le cas où la fonctionnelle dont on veut calculer la moyenne n'est pas de la forme (3.133), il faut recourir à la théorie générale des intégrales fonctionnelles gaussiennes et leurs perturbations.

On démontre ici la formule de Trotter pour des opérateurs bornés. Avec les précautions mathématiques appropriées, elle reste valable pour les opérateurs qui sont non bornés tels que (2.58).

Preuve (Formule de Trotter) Cette preuve se limite au cas d'opérateurs A et B bornés. Notons φ les éléments de l'espace vectoriel où l'opérateur A agit. La norme $\|\cdot\|$ est définie par $\|A\| = \sup_{\|\varphi\|=1} \|A\varphi\|$. Elle vérifie les inégalités

$$\|AB\| \leq \|A\| \|B\|, \quad (3.146)$$

$$\|A + B\| \leq \|A\| + \|B\|. \quad (3.147)$$

Posant

$$C = e^{\frac{A+B}{n}}, \quad D = e^{\frac{A}{n}} e^{\frac{B}{n}}, \quad (3.148)$$

il faut montrer que $\lim_{n \rightarrow \infty} \|C^n - D^n\| = 0$, c'est-à-dire que la distance entre $C^n = e^{A+B}$ et D^n tend vers 0 si $n \rightarrow \infty$. Comme par hypothèse A et B sont des opérateurs bornés, alors il existe $a \in \mathbb{R}$ et $b \in \mathbb{R}$ tels que

$$\|A\| \leq a, \quad \|B\| \leq b. \quad (3.149)$$

On a

$$C = \mathbb{1} + \frac{A+B}{n} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{n^2}\right), \quad (3.150)$$

$$D = \left(\mathbb{1} + \frac{A}{n} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{n^2}\right)\right) \left(\mathbb{1} + \frac{B}{n} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{n^2}\right)\right) = \mathbb{1} + \frac{A+B}{n} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{n^2}\right), \quad (3.151)$$

donc

$$\|C - D\| = \mathcal{O}\left(\frac{1}{n^2}\right). \quad (3.152)$$

De plus

$$\begin{aligned}
\|C\| &= \left\| \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \left(\frac{A+B}{n} \right)^k \right\| \\
&\stackrel{(3.147)}{\leq} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \frac{\|(A+B)^k\|}{n^k} \\
&\stackrel{(3.146)}{\leq} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \frac{\|A+B\|^k}{n^k} \\
&= e^{\frac{\|A+B\|}{n}} \\
&\stackrel{(3.147)}{\leq} e^{\frac{\|A\|+\|B\|}{n}}, \tag{3.153}
\end{aligned}$$

et de la même façon

$$\begin{aligned}
\|D\| &= \left\| \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \frac{A^k}{n^k} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \frac{B^k}{n^k} \right\| \\
&\stackrel{(3.146)}{\leq} \left\| \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \frac{A^k}{n^k} \right\| \left\| \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \frac{B^k}{n^k} \right\| \\
&\stackrel{(3.147)}{\leq} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \frac{\|A^k\|}{n^k} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \frac{\|B^k\|}{n^k} \\
&\stackrel{(3.146)}{\leq} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \frac{\|A\|^k}{n^k} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \frac{\|B\|^k}{n^k} \\
&= e^{\frac{\|A\|}{n}} e^{\frac{\|B\|}{n}} \\
&= e^{\frac{\|A\|+\|B\|}{n}}. \tag{3.154}
\end{aligned}$$

Ainsi pour $n > 1$

$$\begin{aligned}
\|C^n - D^n\| &= \left\| \sum_{k=1}^n C^{k-1} (C - D) D^{n-k} \right\| \\
&\stackrel{(3.147)}{\leq} \sum_{k=1}^n \|C^{k-1} (C - D) D^{n-k}\| \\
&\stackrel{(3.146)}{\leq} \|C - D\| \sum_{k=1}^n \|C^{k-1}\| \|D^{n-k}\| \\
&\stackrel{(3.146)}{\leq} \|C - D\| \sum_{k=1}^n \|C\|^{k-1} \|D\|^{n-k} \\
&\stackrel{(3.153)}{\leq} \|C - D\| n e^{\frac{n-1}{n}(\|A\|+\|B\|)} \\
&\stackrel{(3.149)}{\leq} \|C - D\| n e^{\frac{n-1}{n}(a+b)}. \tag{3.155}
\end{aligned}$$

Étant donné que par (3.152) $\|C - D\| = \mathcal{O}\left(\frac{1}{n^2}\right)$ et que $\frac{n-1}{n} = \mathcal{O}(1)$, alors (3.155) devient

$$\|C^n - D^n\| = \mathcal{O}\left(\frac{1}{n}\right), \tag{3.156}$$

donc on a bien $\lim_{n \rightarrow \infty} \|C^n - D^n\| = 0$, ce qui achève la preuve. ■

Remarque (Intégrale de Feynman) On remarque à nouveau l'analogie avec le formalisme quantique si on identifie le générateur G de (3.143) à l'hamiltonien $H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$ d'une particule quantique dans un potentiel $V(x)$. Cette analogie se prolonge en termes d'intégrale de chemin en mécanique quantique. Dans ce cas, on peut montrer que le propagateur quantique

$$U(t, t_0) = e^{-i\frac{t-t_0}{\hbar}H} = e^{i(t-t_0)\left(\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2}{dx^2} - \frac{1}{\hbar}V(x)\right)} \quad (3.157)$$

est donné par le noyau de l'opérateur d'évolution (3.157)

$$\langle x|U(t, t_0)|x_0\rangle = \int_{x_0, t_0}^{x, t} D[x(\cdot)] e^{\frac{i}{\hbar}S(x(\cdot))}, \quad (3.158)$$

avec

$$S(x(\cdot)) = \int_{t_0}^t ds \left(\frac{1}{2}m \left(\frac{d}{ds}x(s) \right)^2 - V(x(s)) \right) \quad (3.159)$$

l'action classique.⁹ Cette formulation est adaptée à l'étude semi-classique des phénomènes quantiques.

Le propagateur quantique (3.157) peut être obtenu comme prolongement analytique du propagateur brownien (3.136)

$$T_{t-t_0} = e^{-(t-t_0)G} = e^{(t-t_0)\left(D\frac{d^2}{dx^2} - \hat{\Omega}(x)\right)} \quad (3.160)$$

dans le plan complexe des temps, précisément en évaluant (3.160) sur l'axe des temps purement imaginaires.

Malgré les analogies, l'interprétation et les statuts mathématiques de l'intégrale de Wiener et de Feynman sont très différents. L'intégrale de Wiener effectue une moyenne associée à un poids de probabilité gaussien, et possède un sens mathématique bien défini. Le propagateur brownien décrit l'évolution *irréversible* d'une *densité de probabilité classique*. L'intégrale de Feynman, qui ne fait intervenir que des phases, n'a pas d'interprétation probabiliste. Le propagateur quantique décrit l'évolution *réversible* d'une *amplitude de probabilité quantique*. On peut dire de la formule (3.158) que l'amplitude de probabilité de trouver une particule quantique en x au temps t est donnée par superposition linéaire d'états qui contribuent chacun avec un facteur de phase $e^{\frac{i}{\hbar}S(x(\cdot))}$ correspondant à une trajectoire classique possible joignant x_0 à x dans le temps $t - t_0$. Alors que les réalisations des chemins browniens sont en principe physiquement observables, ce n'est pas le cas des trajectoires qui interviennent dans l'intégrale de Feynman à cause des relations d'incertitude qui interdisent une détermination jointe arbitrairement précise de la position et de la vitesse d'une particule quantique. Le calcul de l'évolution quantique sous forme de l'intégrale fonctionnelle (3.158) requiert de délicates intégrations de fonctions oscillantes. ◇

⁹Le noyau de l'opérateur d'évolution donné par (3.158) permet d'obtenir la fonction d'onde $\psi(x, t)$ grâce à $\psi(x, t) = \langle x|\psi_t\rangle = \int_{\mathbb{R}} dx_0 \langle x|U(t, t_0)|x_0\rangle \langle x_0|\psi\rangle$.

3.7.3 Polymères comme chemins browniens

Nous revenons à l'exemple de la chaîne moléculaire aléatoire traité dans la section 1.1.6. Nous voyons qu'une telle chaîne, dans la limite du continu, peut être assimilée à un chemin brownien $\mathbf{r}(s)$, $0 \leq s \leq N$, où $N \gg 1$ est le nombre de monomères constituant la chaîne. En exploitant l'intégration fonctionnelle, on peut aussi écrire l'équation (1.78), obtenue lors de l'étude des polymères, sous la forme $P(\mathbf{r}) = \int_{0,0}^{\mathbf{r},N} dW$, avec dW donné par (3.129). Cette écriture permet aisément de généraliser au cas du polymère soumis à un potentiel extérieur, ou encore au cas de la répulsion à deux corps et à courte distance entre les monomères de sorte que deux monomères ne peuvent occuper la même position dans l'espace (volume exclu). Dans le premier cas, chaque monomère est supposé soumis à un potentiel extérieur $V(\mathbf{r})$, et dans la limite du continu, un segment infinitésimal d'un polymère de forme $\mathbf{r}(s)$ est soumis au potentiel $V(\mathbf{r}(s))ds$. Ainsi, à l'équilibre thermique, la distribution de l'ouverture de la chaîne \mathbf{r} est donnée par l'intégrale fonctionnelle (à un facteur de normalisation près)

$$P_V(\mathbf{0}|\mathbf{r}, N) = C_N \int_{0,0}^{\mathbf{r},N} dW e^{-\beta \int_0^N ds V(\mathbf{r}(s))} \quad (3.161)$$

qui, par la formule de Feynman-Kac, peut être étudiée à l'aide de l'équation différentielle associée.

Absorption de polymères sur une membrane

Une membrane plane donne lieu au potentiel $V(x)$ (cf. Fig. 3.5), où $\hat{\mathbf{e}}_x$ est la direction perpendiculaire au plan de la membrane ($\mathbf{r} = (x, y, z)$) :

$V(x) \rightarrow \infty$, $x \rightarrow -\infty$ (la membrane est impénétrable),

$V(x)$ a un puits de potentiel (la membrane exerce une attraction),

$V(x) = 0$, $x \geq x_0$ (la membrane n'a pas d'effet à grande distance).

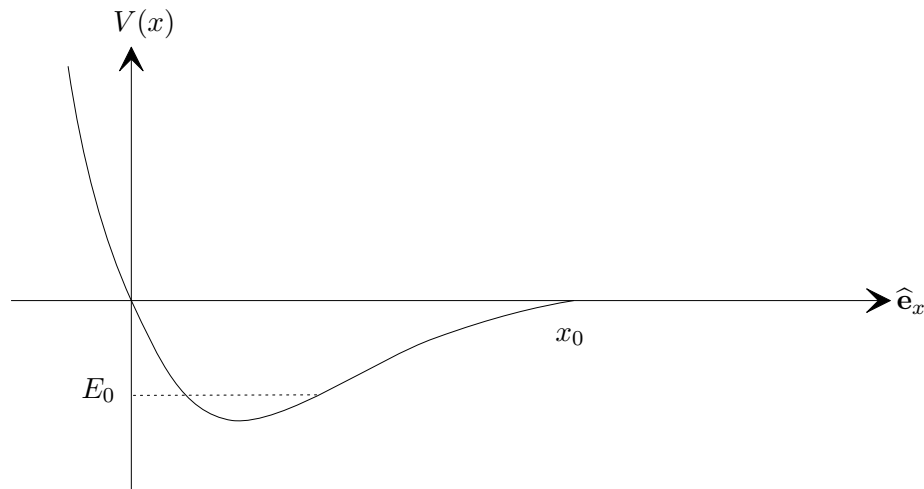


FIG. 3.5 – Potentiel définissant la membrane avec l'énergie E_0 de l'état fondamental du polymère.

Tenant compte que la constante de diffusion associée au problème des polymères est $D = a^2/6$ (voir section 1.1.6), on conclut de (3.143) qu'en présence de la membrane

$$P_V(\mathbf{0}|\mathbf{r}, N) = c_N \langle \mathbf{0} | e^{-NG} | \mathbf{r} \rangle, \quad (3.162)$$

où le générateur du processus G est

$$G = -\frac{a^2}{6}\Delta + \beta V = -\frac{a^2}{6}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + \beta V(x). \quad (3.163)$$

$P_V(\mathbf{0}|\mathbf{r}, N)$ s'exprime en terme des fonctions propres Ψ_α et énergies propres E_α de G par

$$P_V(\mathbf{0}|\mathbf{r}, N) = c_N \sum_{\alpha} e^{-N E_\alpha} \Psi_\alpha(\mathbf{0}) \Psi_\alpha(\mathbf{r}). \quad (3.164)$$

Pour résoudre l'équation aux valeurs propres $G\Psi_\alpha = E_\alpha\Psi_\alpha$ on impose des conditions de bord périodiques sur une distance L dans les directions y et z si bien que

$$\Psi_\alpha(x, y, z) = \psi_n(x) \frac{e^{ik_y y}}{\sqrt{L}} \frac{e^{ik_z z}}{\sqrt{L}}, \quad E_\alpha = \epsilon_n + \frac{6}{a^2}(k_y^2 + k_z^2), \quad (3.165)$$

où $k_y = 2\pi n_y/L, k_z = 2\pi n_z/L, n_y, n_z \in \mathbb{Z}$, sont des nombres d'onde et $\psi_n, \epsilon_n, n \in \mathbb{N}$, sont les états et énergies propres du problème unidimensionnel¹⁰

$$-\frac{a^2}{6} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi_n(x) + \beta V(x) \psi_n(x) = \epsilon_n \psi_n(x), \quad \epsilon_0 < \epsilon_1 \leq \epsilon_2 \leq \dots \quad (3.166)$$

Considérons la distribution de l'extension du polymère $P_V(\mathbf{0}|x, 0, 0, N)$ dans la direction x perpendiculaire à la membrane pour $N \gg 1$. Dans cette limite, il est clair que le terme dominant de la somme (3.164) correspond à l'état fondamental $n = n_y = n_z = 0$ d'énergie $E_0 = \epsilon_0$:

$$\begin{aligned} P_V(\mathbf{0}|x, 0, 0, N) &\stackrel{x \rightarrow \infty}{\sim} c_N e^{-\epsilon_0 N} \Psi_0(\mathbf{0}) \Psi(x, 0, 0) \\ &\propto d_N \psi_0(0) \psi_0(x), \end{aligned} \quad (3.167)$$

puisque selon l'Eq. (3.165), $\Psi_0(x, 0, 0)$ est proportionnelle à l'état fondamental $\psi_0(x)$ de l'équation (3.166) et d_N est une constante indépendante de x . La distribution de l'extrémité d'un polymère selon x est donc déterminée par le comportement de $\psi_0(x)$. Puisque le potentiel s'annule pour $x > x_0$ on conclut de (3.166) qu'à la normalisation près

$$\psi_0(x) \simeq \exp\left(-\sqrt{\frac{6|\epsilon_0|}{a^2}}x\right), \quad x > x_0. \quad (3.168)$$

Ainsi $a/\sqrt{6|\epsilon_0|}$ représente la longueur typique au-delà de laquelle la probabilité de trouver la seconde extrémité d'un polymère attaché à la membrane est négligeable, et donne donc l'épaisseur de la couche d'absorption.

Polymères auto-répulsifs

Dans le cas où on tient compte d'une répulsion entre les monomères, on aura à considérer l'intégrale fonctionnelle

$$\int_{0,0}^{\mathbf{r},N} dW e^{-\frac{\beta}{2} \int_0^N ds_1 \int_0^N ds_2 V(\mathbf{r}(s_1) - \mathbf{r}(s_2))} \quad (3.169)$$

¹⁰On peut également imposer une condition de bord pour x grand ($x \gg x_0$) de sorte que le spectre soit entièrement discret.

où $V(\mathbf{r}(s_1) - \mathbf{r}(s_2))ds_1ds_2$ est le potentiel répulsif entre deux segments infinitésimaux de la chaîne. En présence d'une telle répulsion on peut s'attendre à une loi de fluctuation de l'ouverture de la chaîne du type

$$\langle \mathbf{r}^2 \rangle \propto N^{2\nu}, \quad (3.170)$$

où l'exposant ν est situé entre 1/2 et 1. Le cas $\nu = 1/2$ traduit un comportement diffusif pour lequel les interactions entre monomères sont négligeables ; $\nu = 1$ caractérise un polymère dans lequel l'interaction entre les monomères est suffisamment répulsive de sorte que ces derniers s'éloignent autant que possible les uns des autres et forment une chaîne rigide. Si $\nu = 1$ l'écart-quadratique moyen est du même ordre que le nombre de monomères N , ce qui signifie que le polymère s'étend dans une seule dimension pour former une chaîne linéaire de longueur Na . Soit d la dimension de l'espace, alors les effets de volume exclu introduits par la répulsion entre monomères mènent aux relations universelles

$$\nu = \begin{cases} 1, & d = 1, \\ \frac{3}{4}, & d = 2, \\ 0.588\dots, & d = 3, \\ \frac{1}{2}, & d > 4. \end{cases} \quad (3.171)$$

L'universalité manifeste le fait que (3.171) ne dépend pas de la forme explicite du potentiel répulsif entre les monomères. En dimension supérieure à 4, on sait que les points d'intersection d'un chemin brownien avec lui-même forment un ensemble de mesure nulle, de sorte qu'une répulsion à courte distance demeure sans effets. Par conséquent, en dimension $d > 4$ l'exposant ν reste égal à 1/2 (voir [Ma] chapitre 4 pour des développements sur le sujet).

3.8 Processus à loi large et diffusion anormale

Cet exposé est inspiré de la référence [Ba]. On trouvera une revue très complète sur les processus de Lévy et leurs applications en physique dans la référence [Bo].

3.8.1 Mouvement brownien et loi des grands nombres

Le mouvement brownien est caractérisé par le fait que la distribution du déplacement de la particule $y = x_2 - x_1$ (c'est-à-dire l'incrément du processus) dans un pas de temps τ est donnée par l'Eq. (1.21)

$$P(y) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D\tau}} \exp\left(-\frac{y^2}{4D\tau}\right). \quad (3.172)$$

La propriété de Markov équivaut à dire que les incréments sont indépendants, tous distribués par la même loi $P(y)$. La distribution (3.172) donne une probabilité très faible aux incréments de grande amplitude : ils sont tous statistiquement de l'ordre de grandeur de la variance $\sigma = \sqrt{2D\tau}$. Une telle loi, de variance finie, est dite étroite. Si l'on considère le processus brownien $x(n)$ en temps discret ($n = 0, 1, \dots$ indexe les pas de temps), nous savons que la probabilité de trouver la particule (issue de l'origine) en x après $n = t/\tau$ intervalles de temps est

$$P(x, n) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dn\tau}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dn\tau}\right), \quad (3.173)$$

qui conduit au comportement diffusif

$$\sqrt{\langle x(n)^2 \rangle} = \sqrt{2D\tau n}. \quad (3.174)$$

En fait,

$$x(n) \equiv x_n = \sum_{i=1}^n y_i, \quad y_i = x_{i+1} - x_i, \quad x_0 = 0, \quad x_{i+1} = x, \quad (3.175)$$

est la somme de n variables aléatoires indépendantes et équidistribuées (les n incréments successifs). En introduisant $u_n = x_n/\sqrt{n}$, on voit de l'Eq. (3.173) que la distribution normalisée de u_n est une gaussienne indépendante de n et ceci a fortiori pour $n \rightarrow \infty$. On a là un cas particulier de la loi des grands nombres qui affirme que les fluctuations (après changement d'échelle \sqrt{n})

$$u_n = \frac{x_n - \langle x_n \rangle}{\sqrt{n}} \quad (3.176)$$

d'une somme $x_n = \sum_{i=1}^n y_i$ de n variables indépendantes et identiquement distribuées selon une loi $P(y)$ possède une distribution gaussienne lorsque $n \rightarrow \infty$. Le théorème est valide sous l'hypothèse que le premier moment $\langle y \rangle = \int dy y P(y)$ et le second moment $\langle y^2 \rangle = \int dy y^2 P(y)$ de $P(y)$ sont finis. Le théorème se formule précisément sous la forme

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \text{Prob}\{u_\alpha \leq u_n \leq u_\beta\} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{u_\alpha}^{u_\beta} du \exp\left(-\frac{u^2}{2\sigma^2}\right), \quad (3.177)$$

où $\sigma = \sqrt{\langle y^2 \rangle - \langle y \rangle^2}$ est la variance de $P(y)$: il est remarquable que la distribution limite (3.177) ne dépende que de σ et non des détails de $P(y)$. Le résultat (3.177) signifie que les réalisations typiques de l'écart de la somme x_n à sa moyenne se comportent comme

$$x_n - \langle x_n \rangle \stackrel{n \rightarrow \infty}{\simeq} \sqrt{n}, \quad (3.178)$$

qui est conforme à la loi de la diffusion.

3.8.2 Processus de Lévy

Un processus à incréments indépendants à loi large qualifie la situation où le second (et éventuellement le premier) moment de $P(y)$ est infini. Un exemple est donné par la distribution de Cauchy

$$P(y) = \frac{2b}{\pi(y^2 + b^2)}, \quad y \geq 0. \quad (3.179)$$

La particule a alors une probabilité appréciable d'accomplir un déplacement (vers la droite) important en un seul pas de temps. La loi des grands nombres n'est plus valable sous sa forme habituelle et les fluctuations de la somme x_n montrent des propriétés tout-à-fait nouvelles. En particulier on sort du cadre des équations de Fokker-Plank puisque les hypothèses qui y conduisent (existence d'un second moment fini, voir section 3.1) ne sont plus vérifiées.

Considérons un processus de Markov homogène $x(n)$ avec pas de temps discrets, $n = 0, 1, 2, \dots$, et à valeur positive. Les incréments $y_n = x(n+1) - x(n)$ sont également positifs¹¹.

¹¹Nous choisissons cette classe en vue des applications. Les considérations se généralisent aux processus avec incréments de signe quelconque.

La probabilité de transition du processus est déterminée par la donnée de la distribution d'un incrément $P(y)$

$$P(x_1, n | x_2, n+1) = \begin{cases} y, & y = x_2 - x_1 \geq 0, \\ 0, & y < 0. \end{cases} \quad (3.180)$$

La probabilité $P(x, n)$ que le processus $x(n)$ prenne la valeur x après n pas s'obtient par usages successifs de l'équation de Chapman-Kolmogorov

$$P(x, n) = \int_0^x dx_{n-1} \dots \int_0^{x_2} dx_1 P(x_1) P(x_2 - x_1) \dots P(x - x_{n-1}), \quad x \geq 0, \quad (3.181)$$

où l'on a tenu compte dans les limites d'intégration que les incréments sont positifs. Pour étudier la convolution multiple (3.181), il est utile d'introduire la transformée de Laplace qui transforme un produit de convolution en un produit algébrique, c'est-à-dire

$$\tilde{P}(s) = \int_0^\infty dy e^{-sy} P(y), \quad (3.182)$$

$$\tilde{P}(s, n) = \int_0^\infty dx e^{-sx} P(x, n) \stackrel{(3.181)}{=} \tilde{P}(s)^n. \quad (3.183)$$

La distribution $P(y)$ sera caractérisée par son comportement asymptotique

$$P(y) \stackrel{y \rightarrow \infty}{\simeq} \frac{b}{y^{1+\mu}}, \quad \mu > 0. \quad (3.184)$$

Si $0 < \mu \leq 2$ le second moment $\langle y^2 \rangle$ diverge et la loi est dite large (si $0 < \mu \leq 1$ le premier moment diverge également). Si $\mu > 2$ le second moment est fini, la loi est dite étroite et la loi des grands nombres (3.177) est valide. Le cas $\mu = 1$ correspond à la distribution de Cauchy (3.179).

Même si le second moment est infini, on peut encore poser la question analogue au contenu de l'Eq. (3.177) : existe-t-il un recentrage a_n et un changement d'échelle λ_n tels que

$$u_n = \frac{x_n - a_n}{\lambda_n} \quad (3.185)$$

possède un distribution limite lorsque $n \rightarrow \infty$? La réponse est affirmative, le résultat pour le cas $0 < \mu < 1$ étant

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \text{Prob}(u_\alpha \leq u_n \leq u_\beta) = \int_{u_\alpha}^{u_\beta} du L_{\mu, b}(u), \quad (3.186)$$

avec

$$u_n = \frac{x_n}{n^{1/\mu}}, \quad 0 < \mu < 1. \quad (3.187)$$

Il est remarquable ici que la distribution limite $L_{\mu, b}(u)$, appelée loi de Lévy, ne dépende que des paramètres μ et b qui caractérisent le comportement asymptotique (3.184) de $P(y)$. La transformée de Laplace de $L_{\mu, b}(u)$ a l'expression simple

$$\tilde{L}_{\mu, b}(s) = \exp(-b\mu^{-1}\Gamma(1-\mu)s^\mu) \quad (3.188)$$

dont nous justifierons la forme plus loin ($\Gamma(x)$ est la fonction d'Euler). Le résultat (3.186) avec (3.187) signifie que les réalisations du processus se comportent typiquement comme

$$x(n) \stackrel{n \rightarrow \infty}{\simeq} n^{1/\mu}. \quad (3.189)$$

Puisque $0 < \mu < 1$, sa croissance est beaucoup plus forte que celle du processus diffusif habituel de l'Eq. (3.174), et plus forte que le mouvement balistique $x(n) \simeq n$. Par exemple pour $\mu = 1/2$, $x(n) \simeq n^2$. Ceci tient au fait que les incréments individuels peuvent être de grande amplitude comme on le précisera dans la suite.

Donnons un argument qui indique l'origine du comportement (3.187) mais qui ne constitue pas une preuve complète du théorème¹² de l'Eq. (3.186). Considérons la variable $u = x/\lambda_n$ dont la distribution normalisée est

$$Q(u, n) = \lambda_n P(\lambda_n u, n). \quad (3.190)$$

Il s'agit de montrer que $Q(u, n)$ possède une limite pour un choix approprié de l'échelle λ_n . En transformée de Laplace, on obtient

$$\begin{aligned} \tilde{Q}(s, n) &= \int_0^\infty du e^{-su} Q(u, n) \\ &= \lambda_n \int_0^\infty du e^{-su} P(\lambda_n u, n) \\ &= \tilde{P}(s/\lambda_n, n) \\ &= \left[\tilde{P}(s/\lambda_n) \right]^n. \end{aligned} \quad (3.191)$$

La troisième égalité suit du changement de variable $\lambda_n u = x$ et la dernière de l'Eq. (3.183). On sait que le comportement de $P(y)$ pour $y \rightarrow \infty$ est déterminé par celui de $\tilde{P}(s)$ pour $s \rightarrow 0$. Si le comportement dominant de $P(y)$ est de la forme (3.184), alors

$$\tilde{P}(s) \stackrel{s \rightarrow 0}{\simeq} 1 - b\mu^{-1}\Gamma(1 - \mu)s^\mu + o(s^\mu), \quad (3.192)$$

où le premier terme est dû à la normalisation $\tilde{P}(s = 0) = 1$ et, formellement, la transformée de Laplace de $y^{-(1+\mu)}$, après changement de variable $sy \doteq y'$, donne lieu au terme d'ordre s^μ . On conclut de l'Eq. (3.192) que

$$\tilde{Q}(s, n) = \left[1 - b\mu^{-1}\Gamma(1 - \mu)(s/\lambda_n)^\mu + o(s/\lambda_n)^\mu \right]^n \quad (3.193)$$

possède une limite si l'on fait le choix $\lambda_n = n^{1/\mu}$:

$$\begin{aligned} \lim_{n \rightarrow \infty} \tilde{Q}(s, n) &= \lim_{n \rightarrow \infty} \left[1 - \frac{b\mu^{-1}\Gamma(1 - \mu)s^\mu}{n} + o\left(\frac{s^\mu}{n}\right) \right]^n \\ &= \exp(-b\mu^{-1}\Gamma(1 - \mu)s^\mu), \end{aligned} \quad (3.194)$$

d'où le résultat (3.188). Notons que $\tilde{L}_{\mu,b}(s) \simeq 1 - b\mu^{-1}\Gamma(1 - \mu)s^\mu$, $s \rightarrow 0$, implique que la distribution de Lévy $L_{\mu,b} \simeq \frac{b}{u^{1+\mu}}$, $u \rightarrow 0$, a la même décroissance (3.184) que $P(y)$. Dans le cas $\mu = 1/2$ la distribution de Lévy a la forme explicite

$$L_{1/2,b}(u) = \frac{b}{u^{3/2}} e^{-\pi b^2/u}, \quad u \geq 0, \quad L_{1/2,b}(u) = 0, \quad u < 0. \quad (3.195)$$

Une analyse similaire peut être faite pour les cas $1 \leq \mu \leq 2$: ils conduisent aux diffusions anormales suivantes :

$$\begin{aligned} x(n) &\simeq n \ln n, & \mu &= 1, \\ x(n) - n \langle y \rangle &\simeq n^{1/\mu}, & 1 &< \mu < 2, \\ x(n) - n \langle y \rangle &\simeq \sqrt{n \ln n}, & \mu &= 2. \end{aligned} \quad (3.196)$$

Nous ne discutons pas ici les distributions de Lévy correspondantes.

¹²Pour plus de détails mathématiques, consulter [Ba, Bo] et les références citées dans ces ouvrages.

3.8.3 Vols de Lévy

Les incréments du mouvement brownien, ou d'une manière générale d'un processus à loi étroite, sont tous du même ordre de grandeur : la variance de la loi. La situation est très différente quand on a affaire à une loi large. Posons la question : quelle est la probabilité $\mathcal{P}(\bar{y}, n)$ d'observer un incrément $y \geq \bar{y}$, tous les autres étant inférieurs à \bar{y} . Cette probabilité est

$$\mathcal{Q}(\bar{y}, n) = n\mathcal{Q}(\bar{y})(1 - \mathcal{Q}(\bar{y}))^{n-1}, \quad (3.197)$$

où

$$\mathcal{Q}(\bar{y}) = \int_{\bar{y}}^{\infty} dy P(y) \quad (3.198)$$

est la probabilité d'obtenir un incrément supérieur à \bar{y} . En effet, $\mathcal{Q}(\bar{y})(1 - \mathcal{Q}(\bar{y}))^{n-1}$ est la probabilité d'obtenir exactement un incrément supérieur à \bar{y} dans une séquence de n incréments et le facteur n tient compte du fait que ce dernier peut survenir à n'importe quelle étape du processus.

La valeur la plus probable \bar{y}_n de l'incrément maximal s'obtient en maximisant $\mathcal{Q}(\bar{y}, n)$:

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\bar{y}} \mathcal{Q}(\bar{y}, n) &= n [(1 - \mathcal{Q}(\bar{y}))^{n-1} - (n-1)\mathcal{Q}(\bar{y})(1 - \mathcal{Q}(\bar{y}))^{n-2}] \frac{d}{d\bar{y}} \mathcal{Q}(\bar{y}) \\ &= -n [1 - \mathcal{Q}(\bar{y})]^{n-2} [1 - n\mathcal{Q}(\bar{y})] P(\bar{y}, n). \end{aligned} \quad (3.199)$$

Cette quantité s'annule lorsque $1 - n\mathcal{Q}(\bar{y}) = 0$, donc \bar{y}_n vérifie la relation

$$\int_{\bar{y}_n}^{\infty} dy P(y) = \frac{1}{n}. \quad (3.200)$$

L'évaluation de \bar{y}_n pour le mouvement brownien conduit avec l'Eq. (3.172) à

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{\bar{y}_n}^{\infty} dy \exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma^2}\right) \stackrel{n \rightarrow \infty}{\simeq} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\sigma}{y_n} \exp\left(-\frac{y_n^2}{2\sigma^2}\right), \quad (3.201)$$

d'où

$$\bar{y}_n \stackrel{n \rightarrow \infty}{\simeq} \sigma \sqrt{2 \ln n}. \quad (3.202)$$

On voit que la taille de l'incrément maximal ne croît que très lentement au cours du temps. Les choses sont très différentes pour une loi large. On peut estimer l'ordre de grandeur de \bar{y}_n pour $n \rightarrow \infty$ en remplaçant $P(y)$ dans l'Eq. (3.200) par son comportement asymptotique de l'Eq. (3.184) :

$$\frac{1}{n} \simeq \int_{\bar{y}_n}^{\infty} dy \frac{b}{y^{1+\mu}} = \frac{b}{\mu} \frac{1}{(\bar{y}_n)^\mu}, \quad (3.203)$$

ce qui conduit à

$$\bar{y}_n \stackrel{n \rightarrow \infty}{\simeq} n^{1/\mu}. \quad (3.204)$$

En comparant à l'Eq. (3.189), on constate que l'incrément maximal est du même ordre de grandeur que le déplacement total $x(n)$ après n pas, et la chance d'observer un tel incrément au cours de ce déplacement est appréciable puisque selon les Eqs. (3.197) et (3.200), $\mathcal{Q}(\bar{y}, n) = (1 - 1/n)^{n-1} \simeq e^{-1} > 0$, $n \rightarrow \infty$. Pendant une réalisation typique, le mouvement de la particule jusqu'au point $x(n)$ s'effectue donc essentiellement par un petit nombre de

sauts d'amplitude proportionnelle à $n^{1/\mu}$, appelés vols de Lévy. On dit aussi que la statistique du processus est dominée par les événements rares. La situation est illustrée par les figures 3.6 et 3.7 où l'on a simulé une marche au hasard dans le plan, dont la longueur des incréments $y > 0$ est distribuée selon la loi

$$P(y) = \theta(y - y_0) \frac{\mu y_0^\mu}{y^{1+\mu}}. \quad (3.205)$$

L'angle d'un incrément est équidistribué dans l'intervalle $[0, 2\pi]$. La figure 3.6 correspond à la loi étroite $\mu = 3$ et la figure 3.7 à la loi large $\mu = 3/2$.

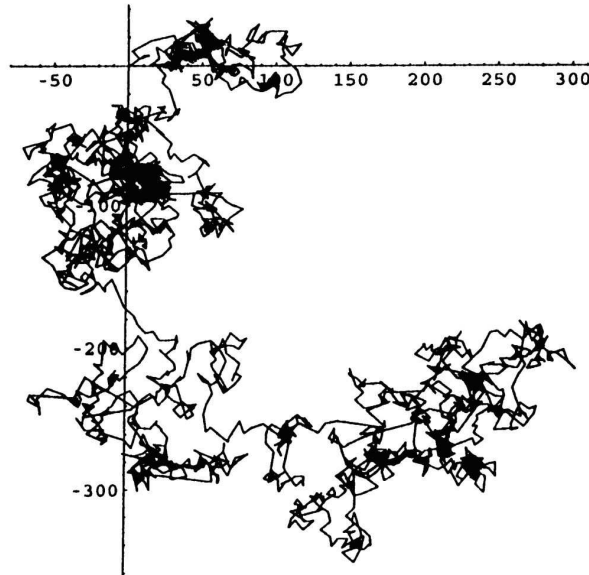


FIG. 3.6 – Marche au hasard pour $\mu = 3$ et $y_0 = 5$.

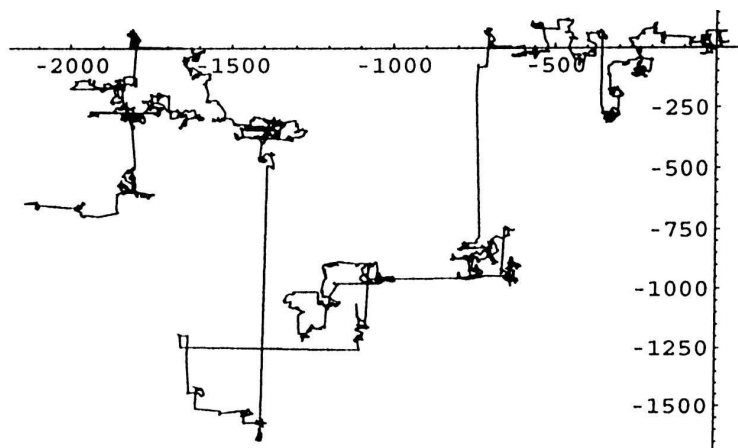


FIG. 3.7 – Marche au hasard pour $\mu = 3/2$ et $y_0 = 5$.

3.8.4 Applications

On a pris conscience assez récemment que nombre de situations physiques se rapportant aux propriétés de relaxation et de transport doivent être décrites par des processus à loi large, voir [Bo]. Ce type de processus apparaît en particulier lors de l'étude de la marche aléatoire d'une particule en milieu désordonné. On présente ici un modèle simplifié et générique appelé cascade d'Arrhenius.

La cascade d'Arrhenius

On considère une particule se déplaçant (à une dimension) dans un potentiel $V(x)$ constitué d'une suite de n puits étagés du type de la figure 3.2 (voir la figure 3.8).

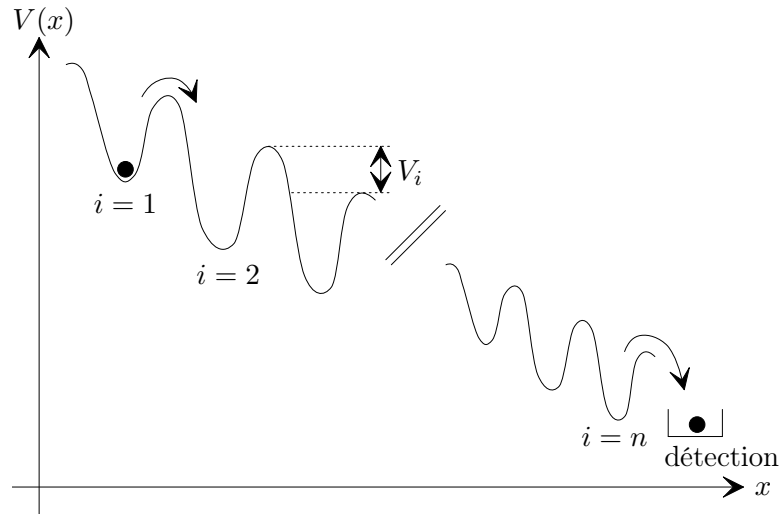


FIG. 3.8 – Modèle de la cascade d'Arrhenius.

Les puits sont séparés par des barrières de potentiel d'amplitude $V_i > 0$. La particule subit une diffusion ordinaire dans le potentiel $V(x)$, telle que régie par les équations de Kramers (cf. Sect. 3.5). Les fluctuations thermiques font passer la particule du i ème au $(i + 1)$ ème puits après un temps de séjour moyen dans le i ème puits donné par (formule d'Arrhenius (3.92))

$$\tau_i = \tau_0 e^{\beta V_i}. \quad (3.206)$$

Ici τ_0 est une constante de temps que l'on prendra identique pour tous les puits¹³. Lorsque les barrières sont élevées et la température basse, on peut négliger les transitions où la particule franchirait plusieurs barrières simultanément ou retournerait au puits précédent. Ainsi le temps total nécessaire pour franchir n barrières est

$$\tau(n) = \sum_{i=1}^n \tau_i. \quad (3.207)$$

¹³En réalité, à cause du mouvement diffusif de la particule, τ_i a des fluctuations dont nous ne tenons pas compte ici.

On introduit maintenant l'effet du milieu désordonné en déclarant que les barrières V_i sont des variables aléatoires (positives) indépendantes distribuées selon la loi exponentielle

$$F(V) = \frac{1}{E_0} \exp\left(-\frac{V}{E_0}\right), \quad (3.208)$$

où E_0 est un énergie caractéristique. Ainsi $\tau(n)$ de l'Eq. (3.207) devient un processus avec incréments indépendants sur l'axe du temps dont les pas correspondent aux franchissements successifs des barrières. La distribution d'un incrément $P(\tau)$ est induite par les Eqs. (3.206) et (3.208) utilisant $P(\tau)d\tau = F(V)dV$:

$$P(\tau) = F(V(\tau)) \frac{d}{d\tau}(V(\tau)), \quad V(\tau) = k_B T \ln(\tau/\tau_0), \quad \tau \geq \tau_0, \quad (3.209)$$

ce qui conduit à

$$P(\tau) = \mu \frac{\tau_0^\mu}{\tau^{1+\mu}}, \quad \mu = \frac{k_B T}{E_0}, \quad \tau \geq \tau_0. \quad (3.210)$$

Le comportement asymptotique du processus est donc réglé par la température T . Si $k_B T > 2E_0$ on a une loi étroite. Si $k_B T \leq 2E_0$ la loi devient large, en particulier $k_B T < E_0$ correspond au vol de Lévy traité dans les sections précédentes. Le temps total $\tau(n) \sim n^{E_0/k_B T}$ n'est pas proportionnel au nombre de barrières franchies mais croît beaucoup plus rapidement. De plus il est réalisé par quelques longs séjours du même ordre de grandeur $n^{E_0/k_B T}$ dans un petit nombre de puits.

Le refroidissement laser

Donnons un autre exemple qui provient de l'étude du refroidissement optique d'un gaz d'atomes par émission et absorption de photons. Si \mathbf{p} désigne la quantité de mouvement d'un atome, un phénomène qui empêche d'amener l'atome au repos est l'émission spontanée. Celle-ci se produit aléatoirement et conduit au passage de la quantité de mouvement atomique \mathbf{p} à un état $\mathbf{p}' = \mathbf{p} + \hbar\mathbf{k}$ où $\hbar\mathbf{k}$ est la quantité de mouvement du photon émis ou absorbé lors d'une transition atomique d'énergie $\hbar\omega = \hbar c|\mathbf{k}|$. Les fluctuations de la quantité de mouvement $\Delta p \simeq \hbar|\mathbf{k}|$ qui en résultent (bruit quantique) donnent lieu à une température effective $T_R \simeq (\Delta p)^2/2k_B m \simeq (\hbar|\mathbf{k}|)^2/2k_B m$ qui apparaît comme une limite absolue au refroidissement laser. Il est cependant possible de franchir cette limite en exploitant judicieusement les propriétés de l'interaction entre l'atome et les photons. Nous nous référons à l'ouvrage [Ba] pour une description complète de ces phénomènes. Nous nous bornons à indiquer brièvement comment la statistique de Lévy intervient favorablement dans cette situation.

On assimile l'évolution de la quantité de mouvement de l'atome à un processus stochastique (markovien) $p(t)$ qu'on suppose ici unidimensionnel pour la simplicité. Le processus est gouverné par l'équation maîtresse pour la densité de probabilité $\rho(p, t)$ de la forme (voir l'Eq. (4.10))¹⁴ :

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(p, t) = \int dp' [\mathcal{W}(p'|p)\rho(p', t) - \mathcal{W}(p|p')\rho(p, t)]. \quad (3.211)$$

¹⁴Ici le processus est à valeurs continues et les sommes sur les états sont remplacées par des intégrales.

Les taux de transition $\mathcal{W}(p'|p)$ et $\mathcal{W}(p|p')$ doivent être calculés à partir de la dynamique quantique de l'atome en interaction avec les photons. Introduisons la probabilité $\Gamma(p)$ par unité de temps de transiter de l'état p à un état $p' \neq p$ quelconque

$$\Gamma(p) = \int dp' \mathcal{W}(p|p') = \frac{1}{\tau(p)}. \quad (3.212)$$

$\Gamma(p)$ est l'inverse du temps de vie de l'état p . Les taux ont les caractéristiques suivantes.

1. Pour p et p' petits, le taux de transition de p à p' est indépendant de p' et

$$\mathcal{W}(p|p') = c\Gamma(p), \quad |p|, |p'| \leq p_0. \quad (3.213)$$

2. $\Gamma(p)$ s'annule quadratiquement en $p = 0$:

$$\Gamma(p) \stackrel{p \rightarrow 0}{\simeq} \gamma p^2, \quad \gamma > 0. \quad (3.214)$$

Cette particularité joue le rôle crucial pour le contrôle du bruit quantique dû à l'émission spontanée. Elle peut être réalisée physiquement en bénéficiant des propriétés de l'interaction atome-photons pour créer un «état noir» où les processus d'émission et absorption sont stoppés.

On conçoit alors que le voisinage de $p = 0$ constituera un «piège» pour la quantité de mouvement. En effet les réalisations typiques du processus $p(t)$ ainsi définies ont l'allure donnée dans la figure 3.9. $p(t)$ accomplit des sauts aléatoires, mais si $p(t)$ atteint le petit voisinage de zéro $I_0 = [-p_0, p_0]$ les temps de résidence entre des sauts consécutifs $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \dots$ dans cet intervalle excèdent de beaucoup le temps d'attente qu'on observe entre deux sauts lorsque $p(t)$ est hors de cet intervalle. Ce phénomène est naturellement dû, selon l'Eq. (3.214), à la forte suppression du taux de transition au voisinage de $p = 0$. On peut alors s'intéresser à la statistique des temps de résidence lorsque $p(t)$ appartient à I_0 (cf. Fig. 3.9).

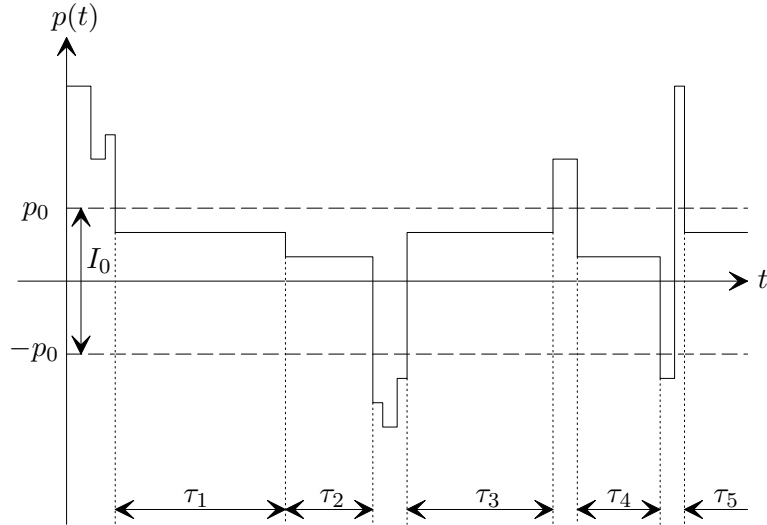


FIG. 3.9 – Refroidissement laser et statistique des temps de résidence.

Comme $\Gamma(p)dt$ est la probabilité de quitter p dans le temps infinitésimal dt , la probabilité que $p(t)$ demeure constant égal à p pendant le temps τ entre deux sauts est

$$\Pi(p, \tau) = \Gamma(p)e^{-\Gamma(p)\tau}, \quad (3.215)$$

quantité qu'il faut encore moyenner sur toutes les réalisations possibles du processus. Il est raisonnable de supposer que les valeurs de p sont équidistribuées dans I_0 . La distribution du temps passé entre deux sauts dans I_0 est alors

$$P(\tau) = \frac{1}{2p_0} \int_{-p_0}^{p_0} dp \Pi(p, \tau) = \frac{1}{2p_0} \int_{-p_0}^{p_0} dp \Gamma(p)e^{-\Gamma(p)\tau}. \quad (3.216)$$

En utilisant le comportement de l'Eq. (3.214), puis faisant le changement de variable $u = \gamma p^2 \tau$, on obtient l'expression asymptotique

$$P(\tau) \stackrel{\tau \rightarrow \infty}{\simeq} \frac{\gamma}{2p_0} \int_{-p_0}^{p_0} dp p^2 e^{-\gamma p^2 \tau} \stackrel{\tau \rightarrow \infty}{\simeq} \frac{1}{2p_0} \sqrt{\frac{\pi}{\gamma}} \frac{1}{\tau^{3/2}}. \quad (3.217)$$

Si on considère le temps de résidence total $\tau(n) = \sum_{i=1}^n \tau_i$ dans I_0 , on voit que $\tau(n)$ est un processus de Lévy dont les incréments sont distribués par la loi large de l'Eq. (3.217) correspondant à la valeur $\mu = 1/2$. Nous savons selon l'Eq. (3.189) que le temps de résidence total d'un atome dans I_0 croît comme $\tau(n) \simeq n^2$. Ce temps doit encore être comparé à celui que $p(t)$ passe à faire des excursions hors de I_0 . Si ce dernier a une croissance inférieure n^2 , on pourra conclure que la majorité des atomes atteindra l'état de quasi repos $p \in I_0$ (se reporter à [1] pour une discussion de ces points).

Chapitre 4

Équations maîtresses

Les équations maîtresses sont une autre spécialisation des relations de Chapman-Kolmogorov qui s'applique au cas d'un processus de *Markov homogène* à valeurs *discrètes* noté $n(t)$ (il s'agit d'un cas différent du mouvement brownien qui était considéré comme continu).

Par exemple, $n(t)$ peut représenter le nombre de particules au temps t (photons, noyaux radioactifs, molécules dans une réaction chimique), le nombre de personnes dans une file d'attente ou encore le nombre de personnes infectées par une maladie (modèles d'épidémie), etc.

D'une manière générale, le système possède un ensemble d'états Σ distingués par une indexation appropriée (par exemple, configurations de particules ou de spins sur un réseau, états propres d'un système quantique). Dans la suite, on adoptera encore la notation générique n pour l'indexation de ces états et $n(t)$ pour le processus correspondant.

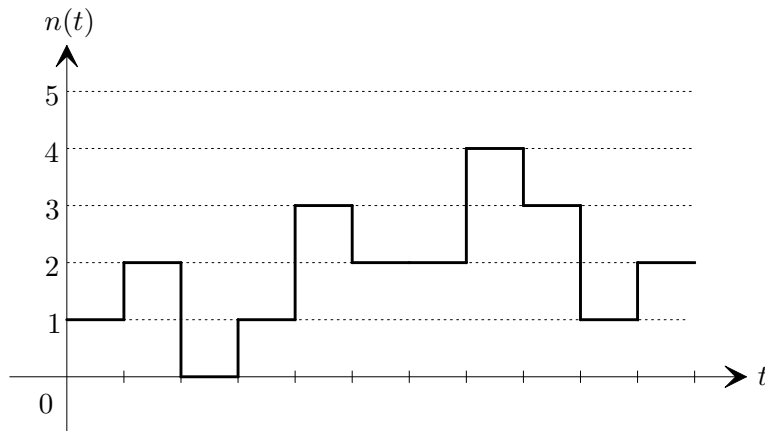


FIG. 4.1 – Représentation d'un processus discret $n(t)$. Remarquons que nous n'excluons pas l'existence d'incrément de plus d'une unité caractérisés par un temps t_i tel que $|n(t_i) - n(t_{i-1})| > 1$.

4.1 Dérivation de l'équation maîtresse

Nous considérons un processus de Markov homogène sur un ensemble d'états Σ indexés par n . Nous proposons d'établir une équation différentielle, appelée *équation maîtresse*, qui

régit la probabilité de transition $P(n_1|n_2, t)$ du processus avec $P(n_1|n_2, t = 0) = \delta_{n_1, n_2}$. L'hypothèse de base est celle de l'existence d'un *taux de transition* $\mathcal{W}(n_1|n_2)$ de n_1 à n_2 , $n_1 \neq n_2$, défini par

$$\mathcal{W}(n_1|n_2) = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{P(n_1|n_2, t)}{t} = \left. \frac{\partial}{\partial t} P(n_1|n_2, t) \right|_{t=0}. \quad (4.1)$$

Ce taux donne la probabilité par unité de temps d'avoir une transition de l'état n_1 à n_2 . Ainsi lorsque $n_1 \neq n_2$ et $t \rightarrow 0$,

$$P(n_1|n_2, t) = \mathcal{W}(n_1, n_2)t + o(t). \quad (4.2)$$

Pour dériver les équations maîtresses, constatons d'abord que

$$P(n_1|n_2, \Delta t) = \left\{ \begin{array}{l} \text{probabilité de rester en} \\ n_1 \text{ durant } \Delta t \text{ si } n_1 = n_2 \end{array} \right\} \quad (4.3)$$

et

$$P(n_1|n_2, \Delta t) = \left\{ \begin{array}{l} \text{probabilité d'arriver en } n_2 \text{ durant} \\ \Delta t \text{ en partant de } n_1 \text{ si } n_1 \neq n_2 \end{array} \right\} \quad (4.4)$$

Or

$$\begin{aligned} \left\{ \begin{array}{l} \text{probabilité de rester en} \\ n_1 \text{ durant } \Delta t \text{ si } n_1 = n_2 \end{array} \right\} &= \left\{ 1 - \begin{array}{l} \text{probabilité de partir} \\ \text{de } n_1 \text{ durant } \Delta t \end{array} \right\}_{n_1=n_2} \\ &= \left(1 - \sum_{\substack{n_2 \in \Sigma \\ n_1 \neq n_2}} \mathcal{W}(n_1|n_2)\Delta t \right) \delta_{n_1, n_2}, \end{aligned} \quad (4.5)$$

et ¹

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{probabilité d'arriver en } n_2 \text{ durant} \\ \Delta t \text{ en partant de } n_1 \text{ si } n_1 \neq n_2 \end{array} \right\} = \mathcal{W}(n_1|n_2) \Delta t (1 - \delta_{n_1, n_2}). \quad (4.6)$$

Introduisant la probabilité $a(n_1)$ de quitter n_1 par unité de temps

$$a(n_1) = \sum_{\substack{n_2 \in \Sigma \\ n_1 \neq n_2}} \mathcal{W}(n_1|n_2), \quad (4.7)$$

on peut écrire avec (4.5) et (4.6)

$$P(n_1|n_2, \Delta t) = (1 - a(n_1)\Delta t)\delta_{n_1, n_2} + (1 - \delta_{n_1, n_2})\mathcal{W}(n_1|n_2)\Delta t. \quad (4.8)$$

Puisque le processus est de Markov, les équations de Chapman-Kolmogorov dans le cas discret donnent

$$\begin{aligned} P(n_1|n_3, t + \Delta t) &= \sum_{n_2 \in \Sigma} P(n_1|n_2, t) \underbrace{P(n_2, t|n_3, t + \Delta t)}_{=P(n_2|n_3+\Delta t)} \\ &\stackrel{(4.8)}{=} \sum_{n_2 \in \Sigma} P(n_1|n_2, t) ((1 - a(n_2)\Delta t)\delta_{n_2, n_3} + (1 - \delta_{n_2, n_3})\mathcal{W}(n_2|n_3)\Delta t) \\ &= P(n_1|n_3, t) - P(n_1|n_3, t)a(n_3)\Delta t + \sum_{\substack{n_2 \in \Sigma \\ n_2 \neq n_3}} P(n_1|n_2, t)\mathcal{W}(n_2|n_3)\Delta t \\ &\stackrel{(4.7)}{=} P(n_1|n_3, t) - P(n_1|n_3, t) \sum_{\substack{n_2 \in \Sigma \\ n_2 \neq n_3}} \mathcal{W}(n_3|n_2)\Delta t + \sum_{\substack{n_2 \in \Sigma \\ n_2 \neq n_3}} P(n_1|n_2, t)\mathcal{W}(n_2|n_3)\Delta t, \end{aligned}$$

¹Ici et dans la suite on omet d'écrire le terme $o(\Delta t)$ qui tend vers 0 plus vite que Δt , lorsque $\Delta t \rightarrow 0$.

d'où en réordonnant les termes en prenant la limite $\Delta t \rightarrow 0$

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \underbrace{\frac{P(n_1|n_3, t + \Delta t) - P(n_1|n_3, t)}{\Delta t}}_{= \frac{\partial}{\partial t} P(n_1|n_3, t)} = \sum_{\substack{n_2 \in \Sigma \\ n_2 \neq n_3}} (P(n_1|n_2, t) \mathcal{W}(n_2|n_3) - P(n_1|n_3, t) \mathcal{W}(n_3|n_2)). \quad (4.9)$$

On constate que le terme $n_2 = n_3$ de la somme (4.9) s'annule, ce qui permet d'omettre la restriction $n_2 \neq n_3$.² Si les conditions initiales sont aléatoires avec distribution $P_0(n_0)$, $P(n, t) = \sum_{n_0 \in \Sigma} P_0(n_0) P(n_0|n, t)$, avec $P(n, t = 0) = P_0(n)$, satisfait encore à (4.9) par linéarité.

On omet désormais de noter explicitement la condition initiale si bien que l'équation maîtresse s'écrit

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t} P(n, t) = \sum_{n' \in \Sigma} (P(n', t) \mathcal{W}(n'|n) - P(n, t) \mathcal{W}(n|n'))}, \quad (4.10)$$

avec

$$P(n, t = 0) = P_0(n). \quad (4.11)$$

Le premier terme du membre de droite de (4.10) représente un terme de gain pour l'état n , tandis que le second membre une perte pour l'état n . Plus précisément, les équations maîtresses traduisent le fait intuitif suivant. En termes de probabilités, le gain par unité de temps de l'état n provient des transitions de tous les états n' , dont la probabilité d'occupation est $P(n', t)$, vers l'état n et ceci avec taux de transition $\mathcal{W}(n'|n)$. Par contre, l'état n se "dépeuple" proportionnellement à sa probabilité d'occupation multipliée par le taux de transition vers chacun des autres états n' .

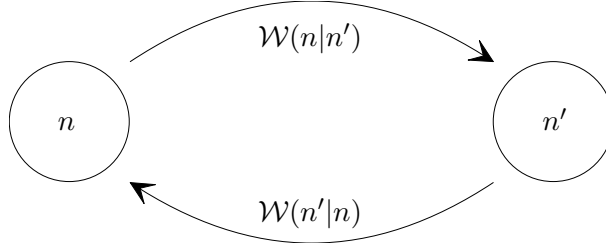


FIG. 4.2 – Interprétation des équations maîtresses. Le taux de transition $\mathcal{W}(n|n')$ engendre une perte $-P(n, t) \sum_{n' \in \Sigma} \mathcal{W}(n|n')$ de l'état n , tandis que $\mathcal{W}(n|n')$ est la cause d'un gain $\sum_{n' \in \Sigma} P(n', t) \mathcal{W}(n'|n)$ de l'état n .

Si le processus est *stationnaire*, alors il existe une distribution $P^s(n)$ telle que pour tout temps t

$$\sum_{n' \in \Sigma} (P^s(n') \mathcal{W}(n'|n) - P^s(n) \mathcal{W}(n|n')) = 0. \quad (4.12)$$

Un élément important de la théorie est la recherche et la discussion des propriétés de l'état stationnaire, s'il existe. Ce point sera repris la section 4.3.

²On peut alors assigner à $\mathcal{W}(n|n)$ une valeur arbitraire.

4.1.1 Processus "birth and death"

Supposons qu'il soit possible de classer les états dans Σ selon un certain ordre linéaire. On note alors $n+1$ et $n-1$ les deux états voisins de n . L'existence d'un tel ordre est évident si $n \in \mathbb{N}$ représente un nombre de particules ou d'individus. On appelle processus "à un pas" ou "birth and death" la situation où il n'y a transition qu'entre états voisins dans un temps infinitésimal. Ceci s'exprime par le fait que les taux de transition sont tels que

$$\mathcal{W}(n|n') = 0, \quad n' \neq n \pm 1. \quad (4.13)$$

Si par exemple n décrit une population, cette condition traduit le fait que lorsque $\Delta t \rightarrow 0$, la probabilité que cette population s'accroisse ou diminue de plusieurs individus simultanément est négligeable.

On note désormais $\mathcal{W}(n|n+1) = g_n$, $\mathcal{W}(n|n-1) = r_n$ et $P(n, t) = P_n(t)$. Les équations maîtresses prennent alors la forme

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t} P_n(t) = g_{n-1} P_{n-1}(t) + r_{n+1} P_{n+1}(t) - (g_n + r_n) P_n(t).} \quad (4.14)$$

Les deux premiers termes du membre de droite de (4.14) représentent un gain pour l'état n , tandis que le troisième terme est une perte pour l'état n .

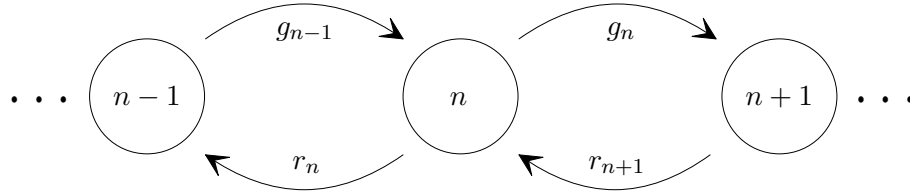


FIG. 4.3 – La transition entre deux états d'un processus à un pas ne se fait qu'entre plus proches voisins, à cause de la restriction $\mathcal{W}(n|n') = 0 \forall n' \neq n \pm 1$. On note par g_n le gain, c'est-à-dire l'incrément d'une unité du processus stochastique sachant que l'état initial est n , et par r_n la perte, c'est-à-dire le décrétement d'une unité.

4.2 Applications

On admettra que tous les exemples de cette section peuvent être traités dans le cadre des processus "birth and death".

Exemple 1 (Processus de Poisson) On suppose que des événements se produisent indépendamment au cours du temps avec la même probabilité, et on étudie le processus $n(t) \in \mathbb{N} = \{0, 1, 2, \dots\}$ qui est le nombre d'événements survenus jusqu'au temps t . Par exemple, $n(t)$ peut représenter la longueur d'une file d'attente. On suppose de plus que les incréments de $n(t)$ ne se font que d'une unité au maximum par unité de temps. Ainsi, il s'agit d'un processus à un pas, croissant. Il est caractérisé par

$$\begin{cases} g_n = \alpha, \\ r_n = 0. \end{cases} \quad (4.15)$$

L'équation maîtresse se réduit à

$$\frac{\partial}{\partial t} P_n(t) = \alpha(P_{n-1}(t) - P_n(t)). \quad (4.16)$$

On vérifie facilement que

$$P_n(t) = \frac{(\alpha t)^n}{n!} e^{-\alpha t} \quad (4.17)$$

est solution de (4.16), avec $P_n(t=0) = \delta_{n,0}$. (4.17) est la *distribution de Poisson*. C'est le cas particulier $\beta = 0$ de la marche aléatoire asymétrique traité plus en détail dans l'exemple 2. \diamond

Exemple 2 (Marche aléatoire asymétrique en temps continu) Soit $n(t)$ la position d'une particule sur un réseau \mathbb{Z} , soient $g_n = \alpha$ et $r_n = \beta \forall n$ les probabilités uniformes d'aller à droite ou à gauche respectivement, alors l'équation maîtresse de la marche aléatoire en temps continu est

$$\frac{\partial}{\partial t} P_n(t) = \alpha P_{n-1}(t) + \beta P_{n+1}(t) - (\alpha + \beta) P_n(t). \quad (4.18)$$

Cette équation maîtresse peut être résolue par la méthode de la fonction génératrice³

$$G(z, t) = \sum_{n \in \mathbb{Z}} z^n P_n(t). \quad (4.19)$$

Par conséquent $P_n(t)$ est naturellement donné par le coefficient du terme z^n dans le développement de Laurent de $G(z, t)$. L'équation correspondante pour la fonction génératrice $G(z, t)$ est

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} G(z, t) &= \sum_{n \in \mathbb{Z}} z^n \frac{\partial}{\partial t} P_n(t) \\ &\stackrel{(4.18)}{=} \alpha \sum_{n \in \mathbb{Z}} \underbrace{z^n P_{n-1}(t)}_{=z z^{n-1} P_{n-1}(t)} + \beta \sum_{n \in \mathbb{Z}} \underbrace{z^n P_{n+1}(t)}_{=\frac{1}{z} z^{n+1} P_{n+1}(t)} - (\alpha + \beta) \underbrace{\sum_{n \in \mathbb{Z}} z^n P_n(t)}_{=G(z, t)} \\ &= \left(\alpha z + \frac{\beta}{z} - \alpha - \beta \right) G(z, t). \end{aligned} \quad (4.20)$$

Pour déterminer une solution, il faut encore fixer une condition initiale. Si la particule se trouve avec certitude au site n_1 en $t = 0$, la probabilité de transition $P(n_1|n, t)$ du processus satisfait à $P(n_1|n, t=0) = \delta_{n_1, n}$, ce qui correspond à

$$G(z, t=0) = \sum_{n \in \mathbb{Z}} z^n \delta_{n, n_1} = z^{n_1}. \quad (4.21)$$

On en conclut que la fonction génératrice correspondante est

$$G(z, t) = z^{n_1} e^{(\alpha z + \frac{\beta}{z} - \alpha - \beta)t}. \quad (4.22)$$

³Il ne faut pas confondre la fonction génératrice des moments de la définition 2.7 à la page 25 avec (4.19). Ce sont deux définitions différentes, mais qui ont néanmoins en commun de fournir les quantités d'intérêt comme coefficients de leur développement en série de puissances.

Cas totalement asymétrique ($\beta = 0$) En faisant le développement de Laurent de la fonction génératrice (4.22), on trouve

$$P(0|n, t) = e^{-\alpha t} \frac{(\alpha t)^n}{n!} = W(n, t), \quad (4.23)$$

$$P(n_1|n_2, t) = \begin{cases} e^{-\alpha t} \frac{(\alpha t)^{n_2 - n_1}}{(n_2 - n_1)!}, & n_2 \geq n_1, \\ 0, & n_2 < n_1. \end{cases} \quad (4.24)$$

Il est facile de vérifier que $W(n, t)$ et $P(n_1|n_2, t)$ définissent un processus de Markov homogène qui est le processus de Poisson.

Cas totalement symétrique ($\alpha = \beta = 1$) Supposant la particule initialement à l'origine, on a de (4.22)

$$G(z, t) = e^{-2t} e^{(z + \frac{1}{z})t}. \quad (4.25)$$

Or $e^{(z + 1/z)t/2}$ est la fonction génératrice des fonctions de Bessel modifiées $I_n(t)$:

$$e^{(z + 1/z)t/2} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} z^n I_n(t). \quad (4.26)$$

On en déduit

$$P(0|n, t) = e^{-2t} I_n(2t), \quad (4.27)$$

et on a $P(0|n, t) = P(0| -n, t)$ en conséquence de la symétrie $G(z, t) = G(1/z, t)$. $I_n(t)$ a le développement en série (que l'on peut tirer de (4.26))

$$I_n(t) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\frac{t}{2})^{2k+n}}{k!(k+n)!}, \quad n \geq 0, \quad (4.28)$$

d'où

$$P(0|n, t) \asymp \frac{t^n}{n!}, \quad t \rightarrow 0. \quad (4.29)$$

Du comportement $I_n(t) \asymp \frac{e^t}{\sqrt{2\pi t}}$, $t \rightarrow \infty$, on déduit

$$P(0|n, t) \asymp \frac{1}{\sqrt{4\pi t}}, \quad t \rightarrow \infty. \quad (4.30)$$

La probabilité d'occupation d'un site quelconque n tend vers 0 lorsque $t \rightarrow \infty$: la particule s'échappe donc à l'infini. \diamond

Exemple 3 (Désintégration radioactive) Soit $n(t)$ la population de noyaux radioactifs, $n \in \mathbb{N}$. Il s'agit d'un modèle de perte uniquement avec $g_n = 0$. Si γ est le taux de désintégration pour un noyau, et que les noyaux se désintègrent indépendamment les uns des autres, on a $r_n = \gamma n$. L'équation maîtresse du processus est

$$\frac{\partial}{\partial t} P_n(t) = \gamma(n+1)P_{n+1}(t) - \gamma n P_n(t). \quad (4.31)$$

Cette équation maîtresse peut également être résolue par la méthode de la fonction génératrice (4.19), en établissant une équation différentielle pour $G(z, t)$ avec une condition initiale appropriée à $P_n(0)$. La fonction génératrice $G(z, t)$ satisfait à

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} G(z, t) &= \gamma \left(\sum_{n=0}^{\infty} (n+1) z^n P_{n+1}(t) - \sum_{n=0}^{\infty} n z^n P_n(t) \right) \\ &= \gamma(1-z) \frac{\partial}{\partial z} G(z, t). \end{aligned} \quad (4.32)$$

La solution générale de (4.32) est une combinaison linéaire

$$G(z, t) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n ((z-1)e^{-\gamma t})^n. \quad (4.33)$$

La solution particulière correspondant à $P_n(t=0) = \delta_{n,n_0}$ c'est-à-dire $G(z, t=0) = z^{n_0}$, est donnée par

$$\begin{aligned} G_{n_0}(z, t) &= ((z-1)e^{-\gamma t} + 1)^{n_0} \\ &= (ze^{-\gamma t} + (1-e^{-\gamma t}))^{n_0} \\ &= \sum_{n=0}^{n_0} \binom{n_0}{n} z^n e^{-\gamma t n} (1-e^{-\gamma t})^{n_0-n}. \end{aligned} \quad (4.34)$$

On en déduit la probabilité

$$P(n_0|n, t) = \binom{n_0}{n} e^{-\gamma t n} (1-e^{-\gamma t})^{n_0-n}, \quad n \leq n_0, \quad (4.35)$$

de trouver n noyaux au temps t si la population initiale était égale à n_0 . \diamond

Exemple 4 (Équilibre des photons et de la matière) Soit $n(t)$ le nombre de photons dans une enceinte au temps t , $n(t) \in \mathbb{N}$. On suppose que ces photons sont monochromatiques et interagissent avec des atomes qui ont 2 niveaux énergétiques E_1 et E_2 . La conservation de l'énergie requiert $E_1 - E_2 = \hbar\omega$, où ω est la fréquence du photon. Les mécanismes de gain et de perte sont dus à l'émission et l'absorption des photons.

Le terme de gain est

$$g_n = \lambda n + \lambda = \lambda(n+1), \quad (4.36)$$

avec λn traduisant l'émission induite et λ l'émission spontanée.

Le terme de perte est

$$r_n = \mu n, \quad (4.37)$$

qui décrit l'absorption par l'atome. On suppose de plus que les atomes émettent et absorbent indépendamment les uns des autres, donc

$$\lambda = \gamma N_{E_1}, \quad \mu = \gamma N_{E_2}, \quad (4.38)$$

où N_{E_1} et N_{E_2} sont les populations atomiques des niveaux E_1 et E_2 . γ est la probabilité par unité de temps d'émission ou d'absorption par atome, grandeur qui doit être calculée

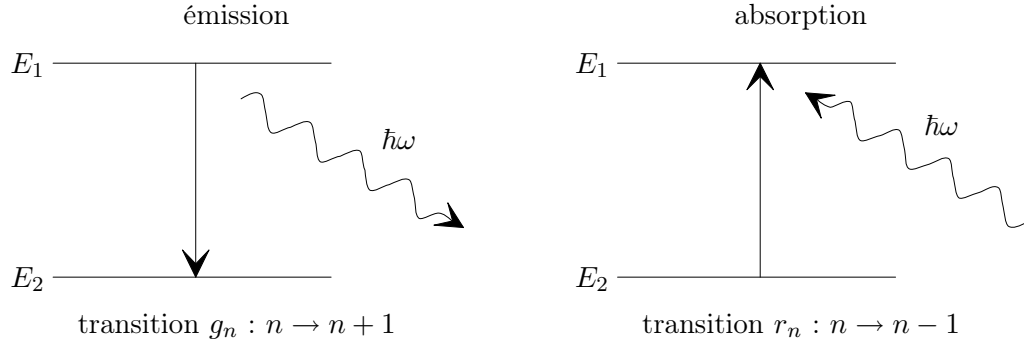


FIG. 4.4 – Les photons émis par les atomes constituent un gain pour le système de photons $n \rightarrow n + 1$, tandis que ceux absorbés une perte $n \rightarrow n - 1$.

par la mécanique quantique.⁴ L'équation maîtresse est donc

$$\frac{\partial}{\partial t} P_n(t) = \lambda n P_{n-1}(t) + \mu(n+1) P_{n+1}(t) - ((\mu + \lambda)n + \lambda) P_n(t). \quad (4.39)$$

En réalité, on devrait tenir compte que les populations atomiques N_{E_1} et N_{E_2} sont aussi aléatoires au cours du temps. Dans ce traitement on néglige les fluctuations ΔN_{E_i} de ces populations, si bien que N_{E_i} représentent les populations moyennes au cours du temps. Si de plus on ne s'intéresse qu'à une solution stationnaire, ces populations atomiques moyennes seront constantes. Dans ces conditions, λ et μ sont des constantes et la solution stationnaire P_n^s est donnée par

$$P_n^s = C \left(\frac{\lambda}{\mu} \right)^n, \quad (4.40)$$

avec $C \in \mathbb{R}$ une constante de normalisation. En effet, en insérant (4.40) dans l'équation maîtresse (4.39) on a

$$\begin{aligned} \lambda n \left(\frac{\lambda}{\mu} \right)^{n-1} + \mu(n+1) \left(\frac{\lambda}{\mu} \right)^{n+1} - ((\mu + \lambda)n + \lambda) \left(\frac{\lambda}{\mu} \right)^n \\ = n \frac{\lambda^n}{\mu^{n-1}} + (n+1) \frac{\lambda^{n+1}}{\mu^n} - (n+1) \frac{\lambda^{n+1}}{\mu^n} - n \frac{\lambda^n}{\mu^{n-1}} \\ = 0. \end{aligned} \quad (4.41)$$

Supposons que cette solution stationnaire corresponde à l'équilibre thermique des atomes et des photons. On doit alors avoir en vertu de la statistique de Boltzmann

$$\frac{\lambda}{\mu} \stackrel{(4.38)}{=} \frac{N_{E_1}}{N_{E_2}} = e^{-\beta(E_1 - E_2)} = e^{-\beta\hbar\omega}. \quad (4.42)$$

Ainsi (4.42) dans (4.40) donne

$$P_n^s = C e^{-\beta\hbar\omega n}, \quad (4.43)$$

ce qui permet de déterminer la constante de normalisation C avec la condition $\sum_{n=0}^{\infty} P_n^s = 1$. En utilisant la série géométrique

$$C = 1 - e^{-\beta\hbar\omega}, \quad (4.44)$$

⁴Le calcul quantique montre que ces taux sont les mêmes.

et par insertion de (4.44) dans (4.43)

$$P_n^s = \left(1 - e^{-\beta\hbar\omega}\right) e^{-\beta\hbar\omega n}. \quad (4.45)$$

La valeur moyenne $\langle n \rangle_s$ du nombre de photons n dans l'état stationnaire est donnée par

$$\begin{aligned} \langle n \rangle_s &= \sum_{n=0}^{\infty} n P_n^s \\ &= \left(1 - e^{-\beta\hbar\omega}\right) \frac{\partial}{\partial(-\beta\hbar\omega)} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega n} \\ &= \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}, \end{aligned} \quad (4.46)$$

ce qui est bien la distribution thermique d'un oscillateur harmonique quantique (statistique de Bose-Einstein). L'effet purement quantique d'émission spontanée λ dans (4.36) est absolument nécessaire pour retrouver la statistique de Bose-Einstein des photons, comme l'avait déjà noté Einstein. \diamond

Exemple 5 (Réaction chimique) On considère la réaction $A \xrightleftharpoons[\gamma']{\gamma} B$ avec taux de réaction γ et γ' , et le processus $n(t) = n_B(t) \in \mathbb{N}$ le nombre de particules de l'espèce B . On suppose qu'on est capable de maintenir le nombre de particules $n_A(t)$ de l'espèce A à une valeur constante $n_A(t) = n_A$ (par exemple par un flux de telles particules qui compense leur variation occasionnée par la réaction $A \rightleftharpoons B$). On a alors $g_n = \gamma n_A$ le taux de gain de molécules B , et $r_n = \gamma' n$ le taux de diminution du nombre de molécules B . L'équation maîtresse est

$$\frac{\partial}{\partial t} P_n(t) = \gamma n_A P_{n-1}(t) + \gamma'(n+1) P_{n+1}(t) - (\gamma n_A + \gamma' n) P_n(t). \quad (4.47)$$

On s'intéresse au régime stationnaire et on trouve alors la distribution de Poisson

$$P_n^s = \frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda}, \quad \lambda = \frac{\gamma}{\gamma'} n_A. \quad (4.48)$$

En insérant (4.48) dans (4.47) on vérifie en effet

$$\gamma n_A \frac{\lambda^{n-1}}{(n-1)!} e^{-\lambda} + \gamma'(n+1) \frac{\lambda^{n+1}}{(n+1)!} e^{-\lambda} - (\gamma n_A + \gamma' n) \frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda} = 0, \quad (4.49)$$

soit

$$\frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda} (\lambda \gamma' - \gamma n_A) + \frac{\lambda^{n-1}}{(n-1)!} e^{-\lambda} (\gamma n_A - \lambda \gamma') = 0, \quad (4.50)$$

ce qui impose la valeur $\lambda = \frac{\gamma}{\gamma'} n_A$, qui est le nombre moyen de particules B . La production de l'espèce B est ainsi d'autant plus élevée que γ/γ' est grand, un résultat intuitivement évident. \diamond

Exemple 6 (Équation de Malthus-Verhulst) On considère une population de n individus $n = 0, 1, 2, \dots$ occupant un territoire Ω . Chaque individu a une probabilité par unité de temps α de mourir et β de se reproduire. De plus, à cause de la compétition, chaque individu a une probabilité supplémentaire de mourir (par unité de temps) égale à $\gamma(n-1)$, proportionnelle au nombre des autres individus en présence. L'équation maîtresse "birth and death" est définie par les taux de perte et de gain r_n et g_n proportionnels au nombre d'individus présents dans l'état n , soit

$$r_n = \alpha n + \gamma n(n-1), \quad (4.51)$$

$$g_n = \beta n, \quad (4.52)$$

d'où l'équation maîtresse du système

$$\frac{\partial}{\partial t} P_n(t) = \beta(n-1)P_{n-1}(t) + (\alpha(n+1) + \gamma n(n+1))P_{n+1}(t) - ((\beta + \alpha)n + \gamma n(n-1))P_n(t). \quad (4.53)$$

Cette équation est difficile à résoudre à cause du caractère non linéaire du taux r_n . Dans la limite où le territoire Ω est très étendu, on peut bénéficier de ce grand paramètre pour faire une étude asymptotique de (4.53).

On va établir une équation différentielle pour la densité de population et les fluctuations de population en se basant sur (4.53). La population occupant un territoire Ω est extensive, donc si $\langle n(t) \rangle$ est la population moyenne au temps t dans le territoire,

$$\lim_{\Omega \rightarrow \infty} \frac{\langle n(t) \rangle}{\Omega} = \rho(t) \quad (4.54)$$

définit la densité de population au temps t . On peut considérer ensuite les fluctuations de la population dans Ω autour de la valeur moyenne $\rho(t)\Omega$

$$\sqrt{\langle (n(t) - \rho(t)\Omega)^2 \rangle} = \mathcal{O}(\sqrt{\Omega}), \quad (4.55)$$

et on a admis que cette quantité est de l'ordre $\sqrt{\Omega}$ (par analogie avec les fluctuations thermodynamiques d'équilibre). Remarquons que dans cette situation, le processus $\frac{n(t)}{\Omega}$ n'a plus de fluctuations dans la limite $\Omega \rightarrow \infty$, c'est-à-dire

$$\left\langle \left(\frac{n(t)}{\Omega} \right)^2 \right\rangle - \rho^2(t) = \frac{\langle (n(t) - \rho(t)\Omega)^2 \rangle}{\Omega^2} = \mathcal{O}\left(\frac{1}{\Omega}\right) \stackrel{\Omega \rightarrow \infty}{\rightarrow} 0. \quad (4.56)$$

Examinons l'évolution du nombre moyen d'individus. Après un bref calcul (changeant $n \rightarrow n-1$ et $n \rightarrow n+1$ dans les sommes), on trouve à partir de (4.53)

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle n(t) \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} n \frac{\partial}{\partial t} P_n(t) = (\beta - \alpha) \langle n(t) \rangle - \gamma \langle (n(t))^2 \rangle. \quad (4.57)$$

Posons dorénavant $\gamma = \frac{\mathcal{X}}{\Omega}$, $\mathcal{X} > 0$: pour avoir une asymptotique bien définie, il est nécessaire de supposer que le taux de compétition γ est de l'ordre Ω^{-1} . Divisant par Ω et tenant compte de (4.56), l'équation (4.57) se réduit dans la limite $\Omega \rightarrow \infty$ à

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(t) = (\beta - \alpha)\rho(t) - \mathcal{X}\rho^2(t), \quad (4.58)$$

qui est une équation différentielle déterministe pour la densité.

Supposons $\beta > \alpha$ (taux de natalité supérieur au taux de décès). En dehors du point trivial $\rho = 0$, l'équation (4.58) a le point stationnaire

$$\rho_s = \frac{\beta - \alpha}{\mathcal{X}} > 0 \quad (4.59)$$

qui représente la densité d'équilibre de la population en présence d'un taux de compétition \mathcal{X} . En linéarisant (4.58) autour de ce point d'équilibre avec $\rho(t) = \rho_s + X(t)$ on a

$$\frac{d}{dt}X(t) = -(\beta - \alpha)X(t), \quad (4.60)$$

d'où $X(t) = e^{-(\beta-\alpha)t}X(0)$, c'est-à-dire que l'équilibre est approché exponentiellement vite.

Remarquons que si $\mathcal{X} = 0$ ($\beta > \alpha$), la solution de (4.58) est $\rho(t) = e^{(\beta-\alpha)t}\rho(0)$, c'est-à-dire qu'en absence de compétition la population croît exponentiellement vite (loi de Malthus).

Si $\beta < \alpha$ (taux de décès supérieur au taux de natalité), le seul point stationnaire de (4.58) est $\rho = 0$, et la population s'éteint.

Il est naturel au vu de (4.54) et (4.55) de poser

$$n(t) = \Omega\rho(t) + \sqrt{\Omega}\xi(t), \quad (4.61)$$

où $\xi(t)$ est le processus des fluctuations d'ordre 1. La distribution des fluctuations $\Pi(\xi, t)$ est définie par

$$\Pi(\xi, t) = P_n(t) = P_{\Omega\rho(t) + \sqrt{\Omega}\xi}(t). \quad (4.62)$$

Remarquons qu'avec le changement de variables (4.61)

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}\Pi(\xi, t) &= \Omega \frac{d}{dt}\rho(t) \frac{\partial}{\partial n}P_n(t) + \frac{\partial}{\partial t}P_n(t) \\ &= \sqrt{\Omega} \frac{d}{dt}\rho(t) \frac{\partial}{\partial \xi}\Pi(\xi, t) + \frac{\partial}{\partial t}P_n(t). \end{aligned} \quad (4.63)$$

En introduisant (4.61), (4.62) et (4.63) dans (4.53), on peut écrire l'équation qui régit l'évolution de la distribution des fluctuations $\Pi(\xi, t)$. Il suit de (4.63) que

$$P_{n\pm 1}(t) = P_{\Omega\rho(t) + \sqrt{\Omega}(\xi \pm \frac{1}{\sqrt{\Omega}})}(t) = \Pi\left(\xi \pm \frac{1}{\sqrt{\Omega}}, t\right). \quad (4.64)$$

Ainsi (4.53) devient avec $\gamma = \frac{\mathcal{X}}{\Omega}$, où \mathcal{X} est fixé

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}\Pi(\xi, t) - \sqrt{\Omega} \frac{d}{dt}\rho(t) \frac{\partial}{\partial \xi}\Pi(\xi, t) &= \beta \left(\Omega\rho(t) + \sqrt{\Omega}\xi - 1 \right) \Pi\left(\xi - \frac{1}{\sqrt{\Omega}}, t\right) \\ &+ \left[\alpha \left(\Omega\rho(t) + \sqrt{\Omega}\xi + 1 \right) + \frac{\mathcal{X}}{\Omega} \left(\Omega\rho(t) + \sqrt{\Omega}\xi \right) \left(\Omega\rho(t) + \sqrt{\Omega}\xi + 1 \right) \right] \Pi\left(\xi + \frac{1}{\sqrt{\Omega}}, t\right) \\ &- \left[(\beta + \alpha) \left(\Omega\rho(t) + \sqrt{\Omega}\xi \right) + \frac{\mathcal{X}}{\Omega} \left(\Omega\rho(t) + \sqrt{\Omega}\xi \right) \left(\Omega\rho(t) + \sqrt{\Omega}\xi - 1 \right) \right] \Pi(\xi, t). \end{aligned} \quad (4.65)$$

Pour Ω grand on développe Π en puissance de $\Omega^{-1/2}$

$$\Pi\left(\xi \pm \frac{1}{\sqrt{\Omega}}, t\right) = \Pi(\xi, t) \pm \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \frac{\partial}{\partial \xi}\Pi(\xi, t) + \frac{1}{2\Omega} \frac{\partial^2}{\partial \xi^2}\Pi(\xi, t) + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\Omega^{3/2}}\right). \quad (4.66)$$

Introduisant cette dernière expression dans (4.65), on identifie successivement les coefficients des puissances de Ω .

Ordre Ω . Les termes se compensent.

Ordre $\sqrt{\Omega}$. On trouve

$$-\sqrt{\Omega} \frac{\partial}{\partial \xi} \Pi(\xi, t) \frac{d}{dt} \rho(t) = \sqrt{\Omega} \frac{\partial}{\partial \xi} \Pi(\xi, t) (-\beta \rho(t) + \alpha \rho(t) + \mathcal{X} \rho^2(t)), \quad (4.67)$$

d'où l'on retrouve l'équation déterministe (4.58) pour $\rho(t)$.

Ordre Ω^0 . On trouve

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \Pi(\xi, t) &= -(\beta - \alpha) \Pi(\xi, t) - (\beta - \alpha) \xi \frac{\partial}{\partial \xi} \Pi(\xi, t) + 2\mathcal{X} \rho(t) \xi \frac{\partial}{\partial \xi} \Pi(\xi, t) \\ &\quad + 2\mathcal{X} \rho(t) \Pi(\xi, t) + \frac{1}{2} ((\alpha + \beta) \rho(t) + \mathcal{X} \rho^2(t)) \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \Pi(\xi, t) \\ &= -\frac{\partial}{\partial \xi} (h(\xi, t) \Pi(\xi, t)) + \frac{D(t)}{2} \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \Pi(\xi, t), \end{aligned} \quad (4.68)$$

avec

$$h(\xi, t) = (\beta - \alpha - 2\mathcal{X} \rho(t)) \xi \quad (4.69)$$

$$D(t) = (\beta + \alpha) \rho(t) + \mathcal{X} \rho^2(t). \quad (4.70)$$

L'équation (4.68) est une équation de Fokker-Planck linéaire (à coefficients dépendant du temps) qui décrit une distribution des fluctuations (gaussiennes) autour de la densité moyenne de population $\rho(t)$. En particulier, à l'équilibre $\frac{\partial}{\partial t} \Pi(\xi, t) = 0$, on a

$$h_s(\xi) = ((\beta - \alpha) - 2\mathcal{X} \rho_s) \xi \stackrel{(4.59)}{=} -(\beta - \alpha) \xi \quad (4.71)$$

et la constante de diffusion stationnaire (4.70)

$$D_s = \frac{\rho_s}{2} (\alpha + \beta + \mathcal{X} \rho_s) = \frac{\beta(\beta - \alpha)}{\mathcal{X}}. \quad (4.72)$$

L'équation de l'état stationnaire s'obtient en insérant (4.71) dans (4.68)

$$-(\beta - \alpha) \frac{\partial}{\partial \xi} (\xi \Pi_s(\xi)) + \frac{D_s}{2} \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \Pi_s(\xi) = 0, \quad (4.73)$$

que l'on multiplie par ξ^2 puis intègre par parties pour déterminer l'écart quadratique

$$\langle \xi^2 \rangle = \frac{D_s}{2(\beta - \alpha)} = \frac{\beta}{2\mathcal{X}}. \quad (4.74)$$

Ainsi, pour Ω grand, les fluctuations autour de la population moyenne $\rho_s \Omega$ sont d'ordre $\sqrt{\frac{\beta \Omega}{2\mathcal{X}}}$. \diamond

Exemple 7 (Équation d'évolution d'états quantiques) Soit un problème quantique dont la dynamique est décrite par l'hamiltonien $H = H_0 + V$. L'hamiltonien non perturbé H_0 donne lieu à l'équation de Schrödinger stationnaire $H_0\phi_n = E_n\phi_n$. Le calcul de perturbation dépendant du temps permet de calculer les probabilités de transition de l'état n vers n' (règle d'or de Fermi)

$$\mathcal{W}(n|n') = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \phi_n | V | \phi_{n'} \rangle|^2 \rho(E_n), \quad (4.75)$$

avec $\rho(E_n)$ la densité d'états. En écrivant l'équation maîtresse avec ces probabilités de transition calculées pour de petits temps, on étend l'évolution aux grands temps en faisant l'hypothèse de Markov. L'équation maîtresse obtenue avec les taux $\mathcal{W}(n|n')$ de (4.75) est l'équation de Pauli. \diamond

4.3 L'équilibre détaillé

L'équation maîtresse est entièrement déterminée par la donnée des probabilités de transition $\mathcal{W}(n|n')$. Avant d'étudier la dynamique, il est important d'examiner si ces dernières donnent lieu à un état stationnaire, qui doit satisfaire à

$$\sum_{n' \in \Sigma} (P_{n'}^s \mathcal{W}_{n',n} - P_n^s \mathcal{W}_{n,n'}) = 0, \quad (4.76)$$

avec $\mathcal{W}_{n,n'} = \mathcal{W}(n|n')$. Par exemple, dans le cas où le système est *isolé* (ou *en contact avec un réservoir thermique*), il doit évoluer vers la distribution d'équilibre P_n^e microcanonique (ou canonique), selon le second principe de la thermodynamique.⁵ Dans ce cas, les $\mathcal{W}_{n,n'}$ doivent être tels que l'équation (4.76) admette une solution P_n^e . Une façon possible de satisfaire (4.76) (mais non la plus générale) est l'annulation terme à terme.

Définition 4.1 (Équilibre détaillé) On dit que les $\mathcal{W}_{n,n'}$ satisfont au principe d'équilibre détaillé relativement à l'état stationnaire P^s si

$$\boxed{P_{n'}^s \mathcal{W}_{n',n} = P_n^s \mathcal{W}_{n,n'}, \quad \forall n, n',} \quad (4.77)$$

ce qui implique (4.76).

L'équilibre détaillé signifie que pour chaque paire d'états n, n' , le nombre de transitions de n à n' doit équilibrer celles de n' à n au cours du temps.

Dans le cas où le système est en interaction avec un réservoir à température fixée, la distribution stationnaire est celle de l'équilibre thermique

$$P_n^s = P_n^e = Q^{-1} d_n e^{-\beta E_n}, \quad (4.78)$$

avec Q la fonction de partition, E_n l'énergie de l'état n et d_n sa dégénérescence. Ainsi, l'équilibre détaillé prend la forme

$$\boxed{d_{n'} e^{-\beta E_{n'}} \mathcal{W}_{n',n} = d_n e^{-\beta E_n} \mathcal{W}_{n,n'}, \quad \forall n, n',} \quad (4.79)$$

ce qui donne une relation bien spécifique entre les taux de transition et les énergies du système.

⁵ P_n^s désigne un état stationnaire en toute généralité, tandis que P_n^e est un état d'équilibre au sens de la mécanique statistique de l'équilibre. P_n^e est stationnaire, mais il existe beaucoup d'états stationnaires hors équilibre.

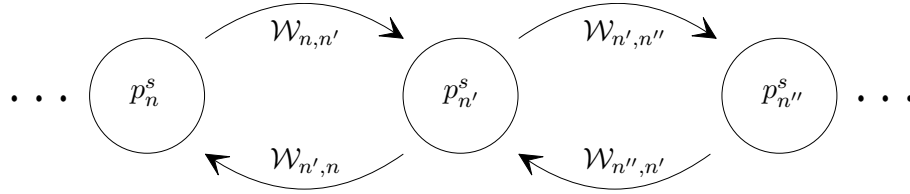


FIG. 4.5 – L'équilibre détaillé assure que les états sont en équilibre deux à deux, c'est-à-dire que $P_n^s \mathcal{W}_{n',n} = P_{n'}^s \mathcal{W}_{n,n'}$, $P_{n'}^s \mathcal{W}_{n'',n'} = P_{n''}^s \mathcal{W}_{n',n''}$, et ainsi de suite.

Remarque (Fondement microscopique de l'équilibre détaillé) La relation (4.79) peut être démontrée à partir de la mécanique (classique ou quantique) sous certaines conditions, en particulier l'invariance sous le renversement du temps de la dynamique microscopique (voir la section 5.1). Elle est caractéristique pour une équation maîtresse qui conduit à la thermalisation du système. \diamond

4.3.1 Algorithme de Monte-Carlo Metropolis

L'équation maîtresse est souvent utilisée comme outil pour décrire la distribution d'équilibre thermique P_n^e , considéré comme limite $\lim_{t \rightarrow \infty} P_n(t) = P_n^e$. On suppose que les états d'énergie E_n sont connus et on construit les taux $\mathcal{W}_{n,n'}$ et $\mathcal{W}_{n',n}$ de façon à vérifier l'équilibre détaillé. En supposant ici $d_n = d_{n'} = 1$ on a

$$\frac{P_{n'}^e}{P_n^e} = \frac{\mathcal{W}_{n,n'}}{\mathcal{W}_{n',n}} = e^{-\beta(E_{n'} - E_n)}. \quad (4.80)$$

Comme on ne s'intéresse qu'à l'état d'équilibre et non à son approche, on a toute liberté de faire des choix judicieux des $\mathcal{W}_{n,n'}$ (non nécessairement issus d'une théorie physique) avec la seule contrainte que (4.80) soit satisfait. L'idée est alors de simuler les réalisations $n(t)$ du processus dont l'équation maîtresse décrit l'évolution, en respectant la relation (4.80).

Méthode. Choisissons une fonction F telle que

$$F(x) = x F\left(\frac{1}{x}\right), \quad (4.81)$$

et posons

$$F\left(\frac{P_{n'}^e}{P_n^e}\right) = \mathcal{W}_{n,n'}. \quad (4.82)$$

On vérifie alors l'équilibre détaillé (4.80)

$$\frac{\mathcal{W}_{n,n'}}{\mathcal{W}_{n',n}} \stackrel{(4.82)}{=} \frac{F\left(\frac{P_{n'}^e}{P_n^e}\right)}{F\left(\frac{P_n^e}{P_{n'}^e}\right)} \stackrel{(4.81)}{=} \frac{P_{n'}^e}{P_n^e} \underbrace{\frac{F\left(\frac{P_n^e}{P_{n'}^e}\right)}{F\left(\frac{P_{n'}^e}{P_n^e}\right)}}_{=1}. \quad (4.83)$$

Deux choix simples de F sont

$$F(x) = \min(x, 1), \quad x > 0, \quad (4.84)$$

$$F(x) = \frac{x}{1+x}. \quad (4.85)$$

Le premier choix (4.84) donne lieu à l'algorithme de Monte Carlo Metropolis. En insérant (4.80) dans (4.82) avec le choix (4.84) pour F , on obtient

$$\mathcal{W}_{n,n'} = \begin{cases} 1, & E_{n'} - E_n \leq 0, \\ e^{-\beta(E_{n'} - E_n)}, & E_{n'} - E_n > 0. \end{cases} \quad (4.86)$$

Ainsi, nous voyons que les taux $\mathcal{W}_{n,n'}$ peuvent être déterminés uniquement à partir de la différences des énergies $E_{n'} - E_n$ du système, grandeurs que le physicien a l'habitude de calculer.

Algorithme.

- (i) On génère un état n' à partir d'un état préalable n , selon une règle déterminée ou une procédure aléatoire.
- (ii) On calcule $\Delta E = E_{n'} - E_n$.
- (iii) (a) Si $\Delta E \leq 0$, alors $\mathcal{W}_{n,n'} = 1$ et on retient le nouvel état n' .
 (b) Si $\Delta E > 0$, alors $\mathcal{W}_{n,n'} = e^{-\beta\Delta E}$ et on tire un nombre r au hasard dans l'intervalle $[0, 1]$. On retient l'état n' si $r \geq e^{-\beta\Delta E}$, et on le rejette dans le cas contraire.
- (iv) On recommence la procédure en (i).

De cette façon, on génère une réalisation $n(t)$ du processus gouverné par l'équation maîtresse. Le tirage au sort de la grandeur r simule le côté aléatoire du processus, par analogie avec la marche aléatoire unidimensionnelle pour laquelle il n'existe que deux situations (un pas à gauche ou à droite selon que $r \gtrless 1/2$). En effectuant cet algorithme un très grand nombre de fois, on génère un grand nombre de réalisations du processus stochastique. Les moyennes prises sur les réalisations pour des temps suffisamment longs reproduisent par construction les moyennes thermiques, et permettent en principe de trouver les probabilités absolues W comme expliqué dans la section 2.1.1. Pour un système à grand nombre de degrés de liberté, cette procédure est souvent plus efficace que le calcul direct des moyennes par sommation sur toutes les configurations avec poids P_n^e (4.78).

4.3.2 Dynamique stochastique du modèle d'Ising

- *Configurations.* Les états $\omega \in \Sigma = \{-1, 1\}^N$ sont les 2^N configurations de spins sur un réseau de N sites, $\omega = \{\sigma_1, \dots, \sigma_N\}$, $\sigma_i = \pm 1$. Une réalisation du processus (multidimensionnel) consiste en l'évolution $\omega(t) = \{\sigma_1(t), \dots, \sigma_N(t)\}$ d'une configuration des spins au cours du temps.
- *Énergie.* Soient $J_{ij} \geq 0$ les constantes de couplage telles que $\lim_{|i-j| \rightarrow \infty} J_{ij} = 0$, alors l'énergie d'une configuration est donnée par l'hamiltonien d'Ising

$$H(\omega) = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N J_{ij} \sigma_i \sigma_j. \quad (4.87)$$

- *Configurations accessibles.* On fait l'hypothèse que l'évolution entre deux états successifs ω et ω' ne se fait que par retournement d'un seul spin à la fois. Soit $\omega^{(k)} = \{\sigma_1, \dots, -\sigma_k, \dots, \sigma_N\}$ la configuration obtenue de ω par retournement du spin k , alors les taux de transition satisfont aux relations $\mathcal{W}(\omega|\omega') = 0$ si $\omega' \neq \omega^{(k)}$ et

$$\frac{\mathcal{W}(\omega|\omega^{(k)})}{\mathcal{W}(\omega^{(k)}|\omega)} = e^{-\beta(H(\omega^{(k)}) - H(\omega))}, \quad H(\omega^{(k)}) - H(\omega) = 2m_k(\omega), \quad (4.88)$$

où

$$m_k(\omega) = \sum_{j \neq k}^N J_{kj} \sigma_j \quad (4.89)$$

est l'aimantation locale au site k dans la configuration ω .

L'équation maîtresse associée à ce processus est

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\omega, t) = \sum_{k=1}^N \left[\mathcal{W}(\omega^{(k)} | \omega) P(\omega^{(k)}, t) - W(\omega | \omega^{(k)}) P(\omega, t) \right]. \quad (4.90)$$

On applique ensuite l'algorithme de Metropolis, construisant ainsi l'évolution d'une configuration $\omega(t)$ au cours du temps. Lorsque t est assez grand, on obtient ainsi une configuration typique pour la distribution de Gibbs $\rho(\omega) = \frac{1}{Q} e^{-\beta H(\omega)}$, où Q est la fonction de partition.

Le problème peut être résolu analytiquement dans deux cas particuliers, celui de la chaîne de spins unidimensionnelle et dans l'approximation du champ moyen. Commençons par spécifier les taux de transition plus précisément de la forme

$$\mathcal{W}(\omega | \omega^{(k)}) = \frac{\gamma}{2} [1 - \sigma_k \operatorname{th}(\beta m_k(\omega))], \quad (4.91)$$

où $m_k(\omega)$ est l'aimantation locale (4.89), et $2/\gamma$ détermine l'échelle de temps sur laquelle se déroule le processus. Utilisant l'identité $(1 - \operatorname{th} x)/(1 + \operatorname{th} x) = \exp(-2x)$ on vérifie aisément que ces taux satisfont à l'équilibre détaillé (4.88). Ainsi l'équation maîtresse (4.90) s'écrit

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\omega, t) = \frac{\gamma}{2} \sum_{j=1}^N \left[(1 + \sigma_j \operatorname{th} \beta m_j(\omega)) P(\omega^{(j)}, t) - (1 - \sigma_j \operatorname{th} \beta m_j(\omega)) P(\omega, t) \right]. \quad (4.92)$$

Formons la valeur moyenne du spin au site k

$$\langle \sigma_k \rangle (t) = \sum_{\omega} \sigma_k P(\omega, t). \quad (4.93)$$

Elle obéit à l'équation de mouvement

$$\frac{d}{dt} \langle \sigma_k \rangle (t) = -\gamma [\langle \sigma_k \rangle (t) - \langle \operatorname{th} \beta m_k \rangle (t)]. \quad (4.94)$$

En effet, insérant (4.92) et isolant le terme $j = k$ on obtient

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \sigma_k \rangle (t) &= \sum_{\omega} \sigma_k \frac{\partial}{\partial t} P(\omega, t) \\ &= \frac{\gamma}{2} \sum_{\omega} (\sigma_k + \operatorname{th} \beta m_k(\omega)) P(\omega^{(k)}, t) - \sum_{\omega} (\sigma_k - \operatorname{th} \beta m_k(\omega)) P(\omega, t) \\ &\quad + \frac{\gamma}{2} \sum_{\omega} \sigma_k \sum_{j \neq k} \left[(1 + \sigma_j \operatorname{th} \beta m_j(\omega)) P(\omega^{(j)}, t) \right. \\ &\quad \left. - (1 - \sigma_j \operatorname{th} \beta m_j(\omega)) P(\omega, t) \right]. \end{aligned} \quad (4.95)$$

On change la variable muette de sommation σ_k en $-\sigma_k$ dans la première somme, qui devient alors identique à la seconde ($m_k(\omega)$ est indépendant de σ_k), d'où (4.94). La troisième somme est nulle car ses termes sont impairs sous le changement $\sigma_k \rightarrow -\sigma_k$.

Chaîne de spins unidimensionnelle

On considère une chaîne de spins σ_i unidimensionnelle infinie. Les spins sont numérotés par $i = \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots$ et couplés à leurs plus proches voisins : $J_{ii-1} = J_{ii+1} = J > 0$, $J_{ik} = 0$, $k \neq i-1, i+1$. Dans ces conditions, on observe que

$$m_j(\omega) = J(\sigma_{j+1} + \sigma_{j-1}), \quad \text{th } \beta m_j(\omega) = \frac{1}{2}(\sigma_{j+1} + \sigma_{j-1}) \text{th } 2\beta J, \quad (4.96)$$

si bien que (4.94) se réduit à l'équation aux différences finies

$$\frac{d}{dt} \langle \sigma_i \rangle (t) = -\gamma \left[\langle \sigma_i \rangle (t) - \frac{1}{2} \left(\langle \sigma_{i-1} \rangle (t) + \langle \sigma_{i+1} \rangle (t) \right) \text{th } 2\beta J \right]. \quad (4.97)$$

Le problème est essentiellement le même que celui de la marche aléatoire en temps continu traité dans la section 4.2 et peut être résolu par la méthode de la fonction génératrice $G(z, t)$ comme pour le second exemple. Cette dernière obéit ici à

$$\frac{\partial}{\partial t} G(z, t) = \left[\frac{\gamma}{2} \text{th}(2\beta J) \left(z + \frac{1}{z} \right) - \gamma \right] G(z, t). \quad (4.98)$$

Si l'on prend la condition initiale $\langle \sigma_i \rangle (0) = 0$, $i \neq 0$, $\langle \sigma_0 \rangle (0) = 1$, on trouve

$$G(z, t) = e^{-\gamma t} \exp \left[\frac{\gamma}{2} \text{th}(2\beta J) \left(z + \frac{1}{z} \right) t \right], \quad (4.99)$$

et avec (4.26)

$$\langle \sigma_i \rangle (t) = e^{-\gamma t} I_j[\gamma \text{th}(2\beta J)t]. \quad (4.100)$$

Les comportements (4.29) et (4.30) de la fonction de Bessel modifiée (4.28) montrent que

$$\langle \sigma_i \rangle (t) \underset{t \rightarrow 0}{\sim} C t^i, \quad i \neq 0, \quad C \in \mathbb{R}, \quad (4.101)$$

$$\langle \sigma_i \rangle (t) \underset{t \rightarrow \infty}{\sim} \frac{\exp[-\gamma t(1 - \text{th } 2\beta J)]}{\sqrt{2\pi(\gamma \text{th } 2\beta J)t}}. \quad (4.102)$$

Pour les temps petits, les spins voisins de σ_0 s'orientent positivement à cause du couplage ferromagnétique. Pour les temps longs la valeur moyenne de tous les spins tend exponentiellement vite vers zéro quelle que soit la température $T > 0$ en conséquence du fait qu'il n'y a pas d'aimantation spontanée dans le modèle d'Ising unidimensionnel pour $T \neq 0$.

Approximation du champ moyen

On choisit les constantes de couplage indépendantes de la distance, toutes de la forme $J_{ik} = \frac{J}{N}$, $J > 0$, et on considère l'aimantation moyenne par spin en limite macroscopique $N \rightarrow \infty$

$$\mu(t) = \lim_{N \rightarrow \infty} \langle \bar{m}_N \rangle (t), \quad \bar{m}_N(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sigma_i. \quad (4.103)$$

On admet qu'à tout temps les fluctuations de $\bar{m}_N(\omega)$ sont négligeables lorsque $N \rightarrow \infty$, à savoir

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \langle (\bar{m}_N)^p \rangle (t) = \mu(t)^p, \quad p = 2, 3, \dots \quad (4.104)$$

On remarque que l'aimantation locale (4.89) s'identifie à l'aimantation par spin à un terme d'ordre $1/N$ près

$$m_k(\omega) = \sum_{i \neq k} \frac{J}{N} \sigma_i = J \left(\bar{m}_N(\omega) - \frac{1}{N} \sigma_k \right). \quad (4.105)$$

Ainsi, tenant compte de (4.104), on déduit de (4.94) que dans la limite $N \rightarrow \infty$

$$\frac{d}{dt} \mu(t) = -\gamma [\mu(t) - (\text{th } \beta J) \mu(t)]. \quad (4.106)$$

Cette équation différentielle non linéaire a les points stationnaires solutions de $\mu - (\text{th } \beta J) \mu = 0$, dont en particulier le point $\mu = 0$. Avec le développement de Taylor $\text{th } x \simeq x - x^3/3$ autour de $x = 0$, l'équation s'écrit au voisinage de $\mu = 0$

$$\frac{d}{dt} \mu(t) = -\gamma \left[(1 - \beta J) \mu(t) + \frac{(\beta J)^3}{3} \mu(t)^3 \right]. \quad (4.107)$$

Si $1 - \beta J > 0$, c'est-à-dire $T > T_c = J/k_B$, le point stationnaire $\mu = 0$ est unique et stable, et la relaxation est exponentielle

$$\mu(t) \underset{t \rightarrow \infty}{\simeq} \mu(0) e^{-t/\tau(T)}, \quad \tau(T) = \frac{T}{\gamma(T - T_c)}. \quad (4.108)$$

Si $T < T_c$ le point $\mu = 0$ devient instable et apparaissent deux nouveaux points stables

$$\mu_+ = -\mu_- = \sqrt{\left(\frac{T_c}{T}\right)^3 \frac{T}{3(T_c - T)}} \quad (4.109)$$

qui sont les deux valeurs possibles de l'aimantation spontanée, T_c étant la température de Curie de la transition de phase ferromagnétique du modèle d'Ising en champ moyen. Leur approche est également exponentiellement rapide, mais on voit que le temps de relaxation $\tau(T)$ donné par l'Eq. (4.108) diverge lorsque $T \rightarrow T_c$. Au point critique $T = T_c$, l'Eq. (4.107) se réduit à

$$\frac{d}{dt} \mu(t) = -\frac{\gamma}{3} \mu(t)^3, \quad (4.110)$$

dont la solution est

$$\mu(t) = \sqrt{\frac{3\mu(0)^2}{2\gamma\mu(0)^2 t + 3}} \underset{t \rightarrow \infty}{\simeq} \sqrt{\frac{3}{2\gamma t}}. \quad (4.111)$$

La décroissance n'est plus exponentielle : c'est le phénomène du ralentissement critique de l'approche à l'équilibre au point de transition de phase.

4.3.3 Résolution par la théorie spectrale

L'équilibre détaillé permet de résoudre l'équation maîtresse par la méthode spectrale. Pour utiliser cette méthode, nous posons les hypothèses suivantes.

Hypothèse 4.1

- (i) Il existe un unique état stationnaire $P_n^s > 0 \forall n$.
- (ii) L'équilibre détaillé est réalisé relativement à l'état stationnaire P^s .
- (iii) Le nombre d'états N est fini.

L'hypothèse (iii) d'un nombre fini d'états est faite ici pour la simplicité mathématique.

Écrivons l'équation maîtresse

$$\frac{\partial}{\partial t} P_n(t) = \sum_{n'} (P_{n'}(t) \mathcal{W}_{n',n} - P_n(t) \mathcal{W}_{n,n'}) \quad (4.112)$$

sous la forme d'un système linéaire

$$\frac{d}{dt} \mathbf{P}(t) = \mathbf{M} \cdot \mathbf{P}(t), \quad (4.113)$$

avec $\mathbf{P}(t) \in \mathbb{R}^N$ un vecteur qui a pour éléments

$$\mathbf{P}(t) = \begin{pmatrix} P_1(t) \\ \vdots \\ P_N(t) \end{pmatrix}, \quad (4.114)$$

et $\mathbf{M} \in M_N(\mathbb{R})$ une matrice $N \times N$ réelle définie par ses éléments

$$M_{nm} = \mathcal{W}_{m,n} - \delta_{m,n} \sum_{k=1}^N \mathcal{W}_{n,k}. \quad (4.115)$$

Définition 4.2 (Matrice stochastique) Soit $\mathbf{M} \in M_N(\mathbb{R})$, alors \mathbf{M} est dite matrice stochastique si elle satisfait aux deux conditions suivantes.

- (i) $M_{nm} \geq 0 \quad \forall n \neq m$
- (ii) $\sum_{k=1}^N M_{km} = 0 \quad \forall m$

On peut vérifier que \mathbf{M} définie par (4.115) satisfait à ces deux conditions. Définissons la matrice $\widetilde{\mathbf{M}}$ par

$$\widetilde{M}_{nm} = \frac{1}{\sqrt{P_n^s}} M_{nm} \sqrt{P_m^s}. \quad (4.116)$$

Lemme 4.1 L'équilibre détaillé est vérifié si et seulement si la matrice $\widetilde{\mathbf{M}}$ est symétrique.

Preuve (Lemme 4.1) Supposons que la matrice $\widetilde{\mathbf{M}}$ soit symétrique, donc $\widetilde{M}_{nm} = \widetilde{M}_{mn}$, ce qui se réécrit compte tenu des définitions (4.116) et (4.115) et en examinant le cas non trivial $n \neq m$

$$\frac{1}{\sqrt{P_n^s}} \left(\mathcal{W}_{m,n} - \underbrace{\delta_{m,n}}_{=0} \sum_{k=1}^N \mathcal{W}_{n,k} \right) \sqrt{P_m^s} = \frac{1}{\sqrt{P_m^s}} \left(\mathcal{W}_{n,m} - \underbrace{\delta_{n,m}}_{=0} \sum_{k=1}^N \mathcal{W}_{m,k} \right) \sqrt{P_n^s}, \quad (4.117)$$

qui est équivalent à l'équilibre détaillé

$$\mathcal{W}_{m,n} P_m^s = \mathcal{W}_{n,m} P_n^s. \quad (4.118)$$

Le même calcul établit la réciproque, ce qui achève la preuve. ■

La matrice $\widetilde{\mathbf{M}}$ étant symétrique réelle, elle est diagonalisable et possède N vecteurs propres orthonormaux $\widetilde{\boldsymbol{\phi}}^{(k)} \in \mathbb{R}^N$

$$\widetilde{\boldsymbol{\phi}}^{(k)} = \begin{pmatrix} \widetilde{\phi}_1^{(k)} \\ \vdots \\ \widetilde{\phi}_N^{(k)} \end{pmatrix}, \quad (4.119)$$

avec valeurs propres λ_k , $k = 1, \dots, N$, et tels que $\langle \widetilde{\boldsymbol{\phi}}^{(k_1)} | \widetilde{\boldsymbol{\phi}}^{(k_2)} \rangle = \delta_{k_1, k_2}$. La variable $k \in \{1, \dots, N\}$ désigne donc le numéro du vecteur propre, qui a lui-même les N composantes figurant dans (4.119). Les vecteurs $\boldsymbol{\phi}^{(k)}$ de composantes $\phi_n^{(k)} = \sqrt{P_n^s} \widetilde{\phi}_n^{(k)}$ diagonalisent donc \mathbf{M}

$$\mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\phi}^{(k)} = \lambda_k \boldsymbol{\phi}^{(k)}, \quad (4.120)$$

et on a la relation d'orthonormalité des $\boldsymbol{\phi}^{(k)}$

$$\sum_{n=1}^N \frac{\phi_n^{(k_1)} \phi_n^{(k_2)}}{P_n^s} = \langle \widetilde{\boldsymbol{\phi}}^{(k_1)} | \widetilde{\boldsymbol{\phi}}^{(k_2)} \rangle = \delta_{k_1, k_2}. \quad (4.121)$$

Remarquons que $\widetilde{\mathbf{M}}$ (ou \mathbf{M}) possède toujours la valeur propre zéro. En effet, si on pose $\widetilde{\phi}_n^{(1)} = \sqrt{P_n^s}$, ou $\phi_n^{(1)} = P_n^s$, par définition même de l'état stationnaire $\frac{d}{dt} \mathbf{P}^s = 0$, (4.113) entraîne que

$$\mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\phi}^{(1)} = 0, \quad (4.122)$$

et donc la valeur propre associée est $\lambda_1 = 0$.

Lemme 4.2 Soient λ_k les valeurs propres de la matrice $\widetilde{\mathbf{M}}$, alors $\lambda_k < 0$, $k = 2, \dots, N$.

Preuve (Lemme 4.2) On montre que $\widetilde{\mathbf{M}}$ définit une forme quadratique définie négative $\langle \widetilde{\boldsymbol{\phi}} | \widetilde{\mathbf{M}} | \widetilde{\boldsymbol{\phi}} \rangle \leq 0$.

$$\begin{aligned} \langle \widetilde{\boldsymbol{\phi}} | \widetilde{\mathbf{M}} | \widetilde{\boldsymbol{\phi}} \rangle &= \sum_{n,m=1}^N \widetilde{\phi}_n \widetilde{M}_{nm} \widetilde{\phi}_m \\ &\stackrel{(4.116)}{=} \sum_{n,m=1}^N \widetilde{\phi}_n \frac{1}{\sqrt{P_n^s}} M_{nm} \sqrt{P_m^s} \widetilde{\phi}_m \\ &\stackrel{(4.115)}{=} \sum_{n,m=1}^N \left(\widetilde{\phi}_n \frac{1}{\sqrt{P_n^s}} \mathcal{W}_{m,n} \sqrt{P_m^s} \widetilde{\phi}_m - \widetilde{\phi}_n^2 \mathcal{W}_{n,m} \right) \end{aligned} \quad (4.123)$$

Posant $x_n = \frac{\tilde{\phi}_n}{\sqrt{P_n^s}}$, (4.123) devient

$$\begin{aligned}
\langle \tilde{\phi} | \tilde{\mathbf{M}} | \tilde{\phi} \rangle &= \sum_{n,m=1}^N x_n x_m \mathcal{W}_{m,n} P_m^s - \sum_{n,m=1}^N x_n^2 \mathcal{W}_{n,m} P_n^s \\
&= \sum_{n,m=1}^N x_n x_m \mathcal{W}_{m,n} P_m^s - \frac{1}{2} \sum_{n,m=1}^N x_n^2 \underbrace{\mathcal{W}_{n,m} P_n^s}_{\stackrel{(4.118)}{=} \mathcal{W}_{m,n} P_m^s} - \frac{1}{2} \underbrace{\sum_{n,m=1}^N x_n^2 \mathcal{W}_{n,m} P_n^s}_{\stackrel{n \leftrightarrow m}{=} \sum_{n,m=1}^N x_m^2 \mathcal{W}_{m,n} P_m^s} \\
&= -\frac{1}{2} \sum_{n,m=1}^N \mathcal{W}_{m,n} P_m^s (-2x_n x_m + x_n^2 + x_m^2) \\
&= -\frac{1}{2} \sum_{n,m=1}^N \underbrace{\mathcal{W}_{m,n}}_{\geq 0} \underbrace{P_m^s}_{> 0} \underbrace{(x_n - x_m)^2}_{\geq 0} \\
&\leq 0.
\end{aligned} \tag{4.124}$$

De plus, la solution stationnaire étant supposée non dégénérée (hypothèse (i) d'unicité de la solution stationnaire), la valeur propre nulle est de multiplicité 1, donc les autres valeurs propres $\lambda_k < 0$, $k = 2, \dots, N$, sont strictement négatives, ce qui achève la preuve. ■

Remarque Une condition suffisante pour garantir l'unicité de l'état stationnaire est que tous les taux soient strictement positifs : $\mathcal{W}_{m,n} > 0 \forall n, m$. En effet, dans ce cas l'annulation de (4.124) entraîne $x_n = x_m \forall n, m$, c'est-à-dire $\frac{\tilde{\phi}_n}{\sqrt{P_n^s}} = \frac{\tilde{\phi}_m}{\sqrt{P_m^s}} = C$ est indépendant de n . Ainsi $\tilde{\phi}_n = C\sqrt{P_n^s} = C\tilde{\phi}_n^{(1)}$ est proportionnel au vecteur de valeur propre $\lambda_1 = 0$, cette dernière est donc non dégénérée. ◇

Toute distribution initiale $\mathbf{P}(0)$ peut être développée dans la base des vecteurs propres $\phi^{(k)}$

$$\mathbf{P}(0) = \sum_{k=1}^n c_k \phi^{(k)}, \tag{4.125}$$

et en vertu de (4.121)

$$c_k = \sum_{n=1}^N \frac{\phi_n^{(k)} P_n(0)}{P_n^s}, \quad c_1 = \sum_{n=1}^N \frac{\overbrace{\phi_n^{(1)}}^{=P_n^s} P_n(0)}{P_n^s} = 1. \tag{4.126}$$

Ainsi, la *solution générale* de (4.113) est

$$\begin{aligned}
\mathbf{P}(t) &\stackrel{(4.113)}{=} e^{\mathbf{M}t} \cdot \mathbf{P}(0) \\
&= \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} t^m \mathbf{M}^m \cdot \mathbf{P}(0) \\
&\stackrel{(4.125)}{=} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} t^m \mathbf{M}^m \cdot \sum_{k=1}^n c_k \phi^{(k)} \\
&= \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} t^m \sum_{k=1}^n c_k \lambda_k^m \phi^{(k)} \\
&= \sum_{k=1}^N \phi^{(k)} c_k e^{\lambda_k t} \\
&\stackrel{(4.126)}{=} \sum_{k=1}^N \phi^{(k)} e^{\lambda_k t} \sum_{n=1}^N \frac{\phi_n^{(k)} P_n(0)}{P_n^s}. \tag{4.127}
\end{aligned}$$

On sait que $\lambda_k < 0 \forall k = 2, \dots, N$, ce qui implique l'approche à l'équilibre de façon exponentielle

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \mathbf{P}(t) = c_1 \phi^{(1)} = \mathbf{P}^s \tag{4.128}$$

pour toute condition initiale $\mathbf{P}(0)$.

La *probabilité de transition* $P(n, 0|m, t)$ du processus de Markov d'un état n à un état m dans le temps t est obtenue en spécifiant la condition initiale $P_m(0) = \delta_{n,m}$, d'où selon (4.127)

$$P(n, 0|m, t) = \sum_{k=1}^N \frac{\phi_m^{(k)} \phi_n^{(k)}}{P_n^s} e^{\lambda_k t}. \tag{4.129}$$

La distribution jointe du processus avec état stationnaire $W(n) = P_n^s$ est

$$W(n, 0|m, t) = P_n^s P(n, 0|m, t) = \sum_{k=1}^N \phi_m^{(k)} \phi_n^{(k)} e^{\lambda_k t}. \tag{4.130}$$

Calculons la *fonction d'autocorrélation* du processus, définie par

$$K(t) = \langle n(0)n(t) \rangle - \langle n(0) \rangle \langle n(t) \rangle. \tag{4.131}$$

Comme le processus est stationnaire

$$\langle n(0) \rangle = \langle n(t) \rangle = \sum_{n=1}^N n P_n^s = \sum_{n=1}^N \phi_n^{(1)}, \tag{4.132}$$

et

$$\begin{aligned}
\langle n(0)n(t) \rangle &= \sum_{n,m=1}^N n m W(n, 0|m, t) \\
&\stackrel{(4.130)}{=} \sum_{n,m=1}^N n m \sum_{k=1}^N \phi_m^{(k)} \phi_n^{(k)} e^{\lambda_k t} \\
&= \sum_{k=1}^N e^{\lambda_k t} \left(\sum_{n=1}^N n \phi_n^{(k)} \right)^2, \tag{4.133}
\end{aligned}$$

alors en insérant (4.133) et (4.132) dans (4.131)

$$K(t) = \sum_{k=2}^N e^{\lambda_k t} \left(\sum_{n=1}^N n \phi_n^{(k)} \right)^2. \quad (4.134)$$

$K(t)$ tend exponentiellement vite vers zéro lorsque $t \rightarrow \infty$, ce qui signifie que les corrélations temporelles du système décroissent exponentiellement vite.

4.4 Le théorème "H"

Que l'équilibre détaillé soit vérifié ou non, l'équation maîtresse possède une propriété générale et remarquable : il existe une fonctionnelle de l'état qui est monotone au cours du temps. Une telle fonctionnelle est dite de Liapunov en mathématique. En physique, elle fournit un modèle d'entropie hors équilibre.

Théorème 4.1 ("H") *Supposons que le nombre d'états est fini⁶ et l'équation maîtresse admette une distribution stationnaire P_n^s telle que $P_n^s > 0$, $n \in \Sigma$. Soit $f(x)$ une fonction strictement convexe pour $x \geq 0$ ($f''(x) > 0$), bornée inférieurement pour $x \geq 0$ ($f(x) \geq a \in \mathbb{R}$), alors la fonctionnelle*

$$H(t) = \sum_{n \in \Sigma} P_n^s f \left(\frac{P_n(t)}{P_n^s} \right) \quad (4.135)$$

est monotone décroissante au cours du temps.

Preuve (Théorème "H") Il faut voir que $\frac{d}{dt} H(t) \leq 0$. Pour ceci, commençons par établir que pour toute suite de nombres $\{a_n\}_{n \geq 1}$ quelconques, on a

$$\sum_{n, m \in \Sigma} P_m^s \mathcal{W}_{m, n}(a_n - a_m) = 0. \quad (4.136)$$

En effet, (4.136) est la conséquence directe que la distribution P_m^s satisfait à l'équation maîtresse stationnaire, c'est-à-dire

$$\sum_{n, m \in \Sigma} P_m^s \mathcal{W}_{m, n}(a_n - a_m) = \sum_{n \in \Sigma} a_n \underbrace{\sum_{m \in \Sigma} (P_m^s \mathcal{W}_{m, n} - P_n^s \mathcal{W}_{n, m})}_{\stackrel{(4.12)}{=} 0} = 0. \quad (4.137)$$

⁶Ceci évitera de traiter ici les problèmes relatifs à la limite et la convergence des sommes infinies.

Posons $x_n(t) = \frac{P_n(t)}{P_n^s}$, et calculons (on omettra d'écrire la dépendance temporelle par la suite)

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}H(t) &= \sum_{n \in \Sigma} P_n^s \frac{d}{dt} f\left(\frac{P_n(t)}{P_n^s}\right) \\
&= \sum_{n \in \Sigma} f'(x_n) \frac{\partial}{\partial t} P_n(t) \\
&\stackrel{(4.10)}{=} \sum_{n \in \Sigma} f'(x_n) \sum_{m \in \Sigma} (P_m(t) \mathcal{W}_{m,n} - P_n(t) \mathcal{W}_{n,m}) \\
&= \sum_{n \in \Sigma} f'(x_n) \sum_{m \in \Sigma} P_m(t) \mathcal{W}_{m,n} - \underbrace{\sum_{n \in \Sigma} f'(x_n) \sum_{m \in \Sigma} P_n(t) \mathcal{W}_{n,m}}_{n \leftrightarrow m} \\
&= \sum_{n, m \in \Sigma} P_m(t) \mathcal{W}_{m,n} (f'(x_n) - f'(x_m)) \\
&= \sum_{n, m \in \Sigma} P_m^s \mathcal{W}_{m,n} (x_m f'(x_n) - x_n f'(x_m)). \tag{4.138}
\end{aligned}$$

On fait maintenant le choix

$$a_n = f(x_n) - x_n f'(x_n), \tag{4.139}$$

dans (4.137). Ce choix conduit à l'identité

$$\sum_{n, m \in \Sigma} P_m^s \mathcal{W}_{m,n} (f(x_n) - f(x_m) - (x_n f'(x_n) - x_m f'(x_m))) = 0, \tag{4.140}$$

que l'on additionne à (4.138) pour obtenir

$$\frac{d}{dt}H(t) = - \sum_{n, m \in \Sigma} \underbrace{P_m^s}_{\geq 0} \underbrace{\mathcal{W}_{m,n}}_{\geq 0} \underbrace{(f(x_m) - f(x_n) - (x_m - x_n) f'(x_n))}_{> 0} < 0. \tag{4.141}$$

En effet, le résultat $f(x_m) - f(x_n) - (x_m - x_n) f'(x_n) > 0$ est la définition même de la convexité stricte de $f(x)$, comme le met en évidence la figure 4.6. ■

Corollaire 4.1 (Approche à l'équilibre) *Si de plus tous les taux sont strictement positifs $\mathcal{W}_{n,n'} > 0 \forall n, n'$, pour toute condition initiale $P_n(0)$ on a*

$$\lim_{t \rightarrow \infty} P_n(t) = P_n^s. \tag{4.142}$$

L'état stationnaire est alors unique.

L'hypothèse du corollaire réclame que des transitions puissent se produire entre toutes paires d'états. Elle est en fait trop restrictive. Le résultat reste vrai si toute pair d'états est connectée (via d'autres états) par une chaîne de taux de transition non nuls. Cette dernière condition est nécessaire pour que toutes les composantes du vecteur $\mathbf{P}(t)$ puisse évoluer vers celles du vecteur \mathbf{P}^s par transitions successives. Si elle n'est pas remplie, le système peut posséder plusieurs distributions stationnaires ayant chacune son bassin d'attraction de conditions initiales.

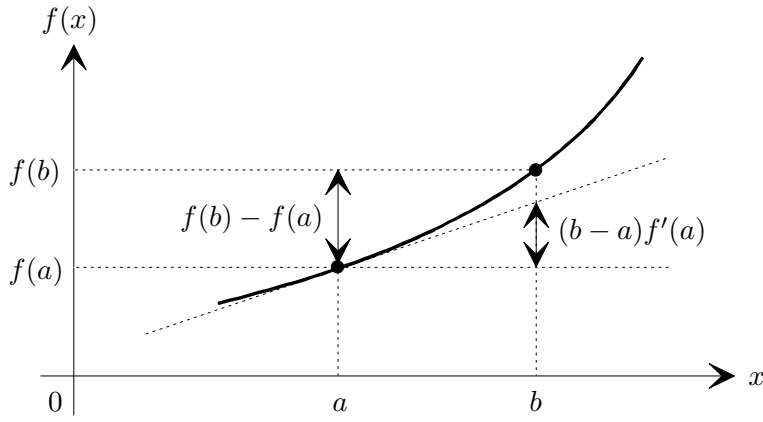


FIG. 4.6 – De façon géométrique, on voit que la convexité stricte se traduit par $f(b) - f(a) > (b-a)f'(a)$, et donc $f(b) - f(a) - (b-a)f'(a) > 0$, avec inégalité non stricte si $f(x)$ n'est pas strictement convexe.

Preuve (Corollaire d'approche à l'équilibre) Par le théorème "H", $H(t)$ est bornée inférieurement et décroissante, donc $\lim_{t \rightarrow \infty} H(t)$ existe et $\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} H(t) = 0$. Par conséquent, on tire de (4.141)

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} H(t) = - \lim_{t \rightarrow \infty} \sum_{n, m \in \Sigma} P_m^s \mathcal{W}_{m, n} (f(x_m) - f(x_n) - (x_m - x_n)f'(x_n)) = 0, \quad (4.143)$$

d'où comme chacun des termes de la somme de (4.143) est positif et $P_m^s \neq 0$, $\mathcal{W}_{m, n} \neq 0$,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} (f(x_m) - f(x_n) - (x_m - x_n)f'(x_n)) = 0. \quad (4.144)$$

Le développement de Taylor limité de $f(x_m)$ en $x_m = x_n$ donne

$$\begin{aligned} f(x_m) &= f(x_n) + f'(x_n)(x_m - x_n) + \frac{1}{2} f''(\bar{x}_n)(x_m - x_n)^2, \quad \bar{x}_n \in [x_m, x_n] \\ \implies f(x_m) - f(x_n) - (x_m - x_n)f'(x_n) &= \frac{1}{2} \underbrace{f''(\bar{x}_n)}_{=\delta > 0} (x_m - x_n)^2, \quad \bar{x}_n \in [x_m, x_n]. \end{aligned} \quad (4.145)$$

L'inégalité stricte $\delta > 0$ nous est assurée par l'hypothèse de convexité stricte de $f(x)$. En insérant (4.145) dans (4.144) on obtient avec $x_n(t) = \frac{P_n(t)}{P_n^s}$

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow \infty} (x_m - x_n) &= 0 \\ \implies \lim_{t \rightarrow \infty} \left(\frac{P_m(t)}{P_m^s} - \frac{P_n(t)}{P_n^s} \right) &= 0 \\ \implies \lim_{t \rightarrow \infty} \left(P_n(t) - P_n^s \frac{P_m(t)}{P_m^s} \right) &= 0. \end{aligned} \quad (4.146)$$

En sommant sur les états n avec la condition de normalisation $\sum_{n \in \Sigma} P_n(t) = \sum_{n \in \Sigma} P_n^s = 1 \forall t$, (4.146) devient

$$\begin{aligned} & \lim_{t \rightarrow \infty} \left(\underbrace{\sum_{n \in \Sigma} P_n(t)}_{=1} - \frac{P_m(t)}{P_m^s} \underbrace{\sum_{n \in \Sigma} P_n^s}_{=1} \right) = 0 \\ \implies & \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{P_m(t)}{P_m^s} = 1 \\ \implies & \lim_{t \rightarrow \infty} P_m(t) = P_m^s, \end{aligned} \quad (4.147)$$

ce qui achève la preuve. ■

Remarque Nous supposons dans la preuve que l'existence de $\lim_{t \rightarrow \infty} H(t)$ entraîne $\lim_{t \rightarrow \infty} \dot{H}(t) = 0$. Ceci pourrait être en défaut si $\dot{H}(t) = dH(t)/dt$ n'est elle-même pas monotone et présente des oscillations lorsque $t \rightarrow \infty$. Dans ce cas, la démonstration reste correcte à condition de remplacer dans la preuve $\dot{H}(t)$ par sa moyenne sur un intervalle de temps τ : $\frac{1}{\tau} \int_t^{t+\tau} ds \dot{H}(s) = \frac{H(t+\tau) - H(t)}{\tau}$. ◇

On peut faire un modèle d'approche à l'équilibre thermique qui est un analogue du second principe de la thermodynamique. Supposons que l'état stationnaire $P_n^s = P_n^e$ soit l'état d'équilibre du système, on fait le choix $f(x) = x \ln(x)$ et dans ce cas

$$H(t) = \sum_{n \in \Sigma} P_n(t) \ln \left(\frac{P_n(t)}{P_n^e} \right). \quad (4.148)$$

La fonction $H(t)$ ainsi définie a les propriétés suivantes :

- (i) $H(t)$ est strictement décroissante.
- (ii) Extensivité : si Σ_a et Σ_b sont deux systèmes indépendants ($P_n(t) = P_n^a(t)P_n^b(t)$), on a

$$H(\Sigma_a \cup \Sigma_b) = H(\Sigma_a) + H(\Sigma_b). \quad (4.149)$$

- (iii) $\lim_{t \rightarrow \infty} H(t) = 0$.

Introduisons l'entropie d'équilibre S^e par la formule usuelle

$$S^e = -k_B \sum_{n \in \Sigma} P_n^e \ln(P_n^e), \quad (4.150)$$

où k_B est la constante de Boltzmann. On définit alors la fonction d'entropie hors-équilibre du processus par

$$\begin{aligned} S(t) &= -k_B H(t) + S^e \\ &= -k_B \left(\sum_{n \in \Sigma} P_n(t) \ln \left(\frac{P_n(t)}{P_n^e} \right) + \sum_{n \in \Sigma} P_n^e \ln(P_n^e) \right). \end{aligned} \quad (4.151)$$

Par le théorème "H", la fonction d'entropie hors-équilibre est monotone croissante, et on vérifie bien que $\lim_{t \rightarrow \infty} S(t) = S^e$.

Ces considérations ne constituent en aucun cas une démonstration de la validité du second principe de la thermodynamique, car elles se basent sur une évolution régie par un processus de Markov (déjà irréversible) et non pas sur l'évolution microscopique réversible dans le temps.

Chapitre 5

La microréversibilité

La microréversibilité est l'invariance sous le renversement du temps des équations du mouvement au niveau microscopique. Dans ce chapitre, on établit une connexion entre l'évolution classique déterministe et le processus stochastique qu'elle engendre pour les observables macroscopiques, puisque ce dernier est induit par le flot microscopique sous-jacent. La microréversibilité va avoir des implications importantes sur l'évolution macroscopique, en particulier l'équilibre détaillé et les relations de Onsager.¹

5.1 Démonstration de l'équilibre détaillé

5.1.1 Le processus des observables macroscopiques

Commençons par donner le cadre général de la description. On considère un système de particules caractérisé par les hypothèses suivantes.

- (i) Le système est classique avec $N < \infty$ degrés de liberté $\{q_k, p_k\}_{k=1}^N = \omega \in \Omega$, Ω étant l'espace de phase.
- (ii) L'hamiltonien $H(\omega)$ est supposé une fonction paire des moments conjugués $\{p_k\}_{k=1}^N$. Il engendre via les équations de Hamilton le flot $\phi_t(\omega)$; $\phi_t(\omega) = \omega(t)$ est le point au temps t sur la trajectoire dans l'espace de phase issue de ω au temps $t = 0$. On a $\phi_{t=0}(\omega) = \omega$ et $\phi_{t_1+t_2}(\omega) = \phi_{t_2}(\phi_{t_1}(\omega))$, en particulier $\phi_t^{-1}(\omega) = \phi_{-t}(\omega)$. De plus, $\phi_t(\omega)$ laisse l'élément de volume de l'espace de phase invariant (théorème de Liouville).
- (iii) On se donne une famille $\mathbf{x}(\omega) = \{x_1(\omega), \dots, x_\nu(\omega)\}$ de ν observables macroscopiques. Les $x_\alpha(\omega)$, $\alpha = 1, \dots, \nu$, sont supposées être des fonctions paires des moments conjugués $\{p_k\}_{k=1}^N$.
- (iv) Il existe une distribution d'équilibre invariante au cours du temps

$$P^e(\omega) = P^e(\phi_t(\omega)), \quad (5.1)$$

par exemple $P^e(\omega) = \frac{1}{Q} e^{-\beta H(\omega)}$, Q étant la fonction de partition.

¹Du nom du physicien et chimiste norvégien Lars Onsager (1903-1976), prix Nobel de chimie en 1968. Dès 1931 il pose les premiers fondements de la thermodynamique des processus irréversibles. En énonçant l'hypothèse de réversibilité des phénomènes d'interaction à l'échelle atomique, cela le conduit dans les années 1940 à l'établissement des relations de réciprocité qui portent son nom.

Notons le processus avec condition initiale fixée ω_0 par

$$\mathbf{x}(t, \omega_0) = \mathbf{x}(\phi_t(\omega_0)). \quad (5.2)$$

$\mathbf{x}(t, \omega_0)$ représente donc l'évolution temporelle de la collection d'observables \mathbf{x} pour une condition initiale ω_0 . Lorsque les conditions initiales sont aléatoires et pondérées par la distribution d'équilibre $P^e(\omega)$, on obtient un processus stochastique vectoriel à ν dimensions $\mathbf{x}(t)$ associé à ces observables, hérité de la mécanique, dont les fonctions de distribution jointes sont :

$$W(\mathbf{x}_1, t_1; \dots, \mathbf{x}_n, t_n) = \int_{\Omega} d\omega_0 P^e(\omega_0) \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}(t_1, \omega_0)) \dots \delta(\mathbf{x}_n - \mathbf{x}(t_n, \omega_0)). \quad (5.3)$$

Dans (5.3), les arguments sont les vecteurs

$$\mathbf{x}_j = \{x_{j,\alpha}\}_{\alpha=1}^{\nu} \quad (5.4)$$

et

$$\delta(\mathbf{x}_j - \mathbf{x}(t_j, \omega_0)) = \prod_{\alpha=1}^{\nu} \delta(x_{j,\alpha} - x_{\alpha}(t_j, \omega_0)). \quad (5.5)$$

Résumons la notation adoptée :

$$\begin{aligned} N &= \text{nombre de particules microscopiques,} & k &= 1, \dots, N \\ \nu &= \text{nombre d'observables macroscopiques,} & \alpha &= 1, \dots, \nu \\ n &= \text{nombre d'arguments de } W, & j &= 1, \dots, n. \end{aligned}$$

Le problème est d'obtenir autant d'informations que possible sur ce processus à partir de la dynamique microscopique sous-jacente.

Montrons tout d'abord que ce processus est *stationnaire*. On a

$$\begin{aligned} W(\mathbf{x}, t + \tau) &= \int_{\Omega} d\omega_0 P^e(\omega_0) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}(t + \tau, \omega_0)) \\ &= \int_{\Omega} d\omega_0 P^e(\omega_0) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}(t, \omega(\tau))). \end{aligned} \quad (5.6)$$

Par le théorème de Liouville la mesure de l'espace de phase ne change pas, donc

$$d\omega_0 = d\omega(\tau), \quad (5.7)$$

et comme par l'hypothèse (iv) de la page 109 la distribution d'équilibre est invariante au cours du temps, alors en insérant (5.1) et (5.7) dans (5.6) on obtient

$$\begin{aligned} W(\mathbf{x}, t + \tau) &= \int_{\Omega} d\omega(\tau) P^e(\omega(\tau)) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}(t, \omega(\tau))) \\ &= \int_{\Omega} d\omega_0 P^e(\omega_0) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}(t, \omega_0)) \\ &= W(\mathbf{x}, t). \end{aligned} \quad (5.8)$$

La même démonstration s'étend à toutes les distributions (5.3). En particulier

$$W(\mathbf{x}) = \int_{\Omega} d\omega P^e(\omega) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}(\omega)) \equiv P^e(\mathbf{x}) \quad (5.9)$$

est la distribution d'équilibre du processus $\mathbf{x}(t)$.

5.1.2 Le renversement du temps et ses conséquences

Des conséquences importantes suivent de l'invariance sous le renversement du temps de la dynamique microscopique. Le *renversement du temps* est défini par la transformation T telle que

$$T \begin{pmatrix} t \\ \mathbf{q} \\ \mathbf{p} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{t} \\ \bar{\mathbf{q}} \\ \bar{\mathbf{p}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -t \\ \mathbf{q} \\ -\mathbf{p} \end{pmatrix} \quad (5.10)$$

et donc $T(\omega) = \bar{\omega} = \{(q_k, -p_k)\}_{k=1}^N$.

Lemme 5.1 *Supposons que l'hamiltonien $H(\omega)$ soit une fonction paire des moments conjugués $\{p_k\}_{k=1}^N$, alors le flot $\phi_t(\omega)$ se transforme de la façon suivante sous le renversement du temps :*

$$\phi_{\bar{t}}(\bar{\omega}) = \bar{\phi}_t(\omega). \quad (5.11)$$

Preuve (Lemme 5.1) Commençons par montrer que

$$\bar{\phi}_t(\omega) = (q(t), -p(t)) = (\bar{q}(t), \bar{p}(t)) \quad (5.12)$$

et

$$\phi_{\bar{t}}(\bar{\omega}) = (q(-t), p(-t)) = (q(\bar{t}), p(\bar{t})) \quad (5.13)$$

satisfont à la même équation du mouvement. En effet les équations canoniques $\frac{\partial}{\partial t}q(t) = \frac{\partial}{\partial p}H(q, p)$ et $\frac{\partial}{\partial t}p(t) = -\frac{\partial}{\partial q}H(q, p)$ impliquent tout d'abord en changeant p en $-p$ et utilisant $H(q, p) = H(q, -p) = H(\bar{q}, \bar{p})$

$$\frac{\partial}{\partial t}\bar{q} = -\frac{\partial}{\partial \bar{p}}H(\bar{q}, \bar{p}), \quad -\frac{\partial}{\partial t}\bar{p} = -\frac{\partial}{\partial \bar{q}}H(\bar{q}, \bar{p}), \quad (5.14)$$

ou bien en changeant t en $-t$

$$-\frac{\partial}{\partial \bar{t}}q = \frac{\partial}{\partial p}H(q, p), \quad -\frac{\partial}{\partial \bar{t}}p = -\frac{\partial}{\partial q}H(q, p). \quad (5.15)$$

D'autre part, les conditions initiales des deux trajectoires (5.12) et (5.13) sont les mêmes

$$\bar{\phi}_{t=0}(\omega) = (q_k, -p_k) = \bar{\omega} = \phi_{\bar{t}=0}(\bar{\omega}). \quad (5.16)$$

Par conséquent, en vertu de l'unicité des solutions des équations de Hamilton

$$\phi_{\bar{t}}(\bar{\omega}) = \bar{\phi}_t(\omega), \quad (5.17)$$

ce qui achève la preuve. ■

Remarque (Lemme 5.1) L'interprétation du lemme (5.1) est la suivante. Étant donné que $\phi_t^{-1} = \phi_{-t} = \phi_{\bar{t}}$, alors

$$\phi_{\bar{t}}(\bar{\omega}) = \bar{\phi}_t(\omega) \iff \bar{\omega} = \phi_t(\bar{\phi}_t(\omega)). \quad (5.18)$$

La figure 5.1 donne une interprétation graphique la relation (5.18).

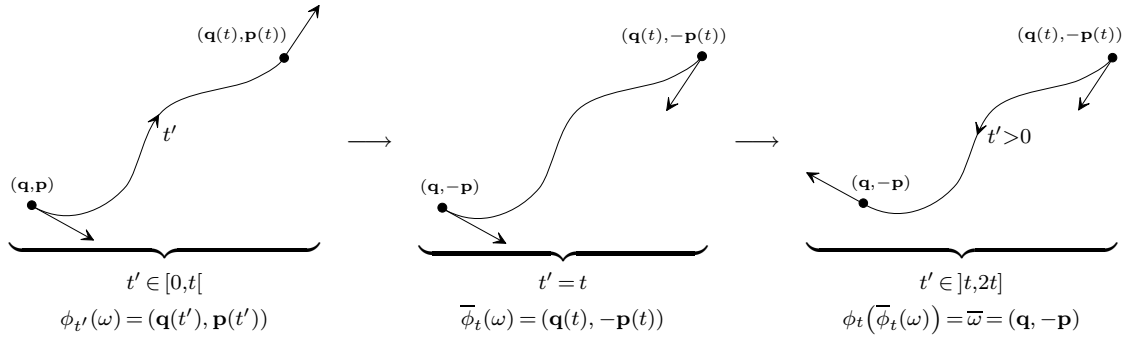


FIG. 5.1 – Nous pouvons illustrer graphiquement la relation (5.18) qui est équivalente à celle (5.11) du lemme 5.1. Pour $t' \in [0, t[$ on fait évoluer la condition initiale (\mathbf{q}, \mathbf{p}) . En $t' = t$, on applique l'opérateur T de renversement du temps et obtient $(\mathbf{q}(t), -\mathbf{p}(t)) = \bar{\phi}_t(\omega)$. En prenant comme nouvelles conditions initiales $\bar{\phi}_t(\omega)$, on fait évoluer le système durant t jusqu'en $t' = 2t$ avec le même hamiltonien, temps pour lequel on a $\phi_t(\bar{\phi}_t(\omega)) = \bar{\omega} = (\mathbf{q}, -\mathbf{p})$. Pour tester l'invariance sous le renversement du temps il suffit donc de laisser évoluer le système selon cette procédure et s'assurer que l'on revient au point initial au signe des vitesses près.

◇

En vertu de l'hypothèse (iii) de la page 109 on a $\mathbf{x}(\omega) = \mathbf{x}(\bar{\omega})$, et donc la collection d'observables $\mathbf{x}(t, \omega_0)$ se transforme selon

$$\mathbf{x}(t, \omega_0) \stackrel{(5.2)}{=} \mathbf{x}(\phi_t(\omega_0)) \stackrel{\text{hypothèse (iii)}}{=} \mathbf{x}(\bar{\phi}_t(\omega_0)) \stackrel{\text{lemme 5.1}}{=} \mathbf{x}(\phi_t(\bar{\omega}_0)) \stackrel{(5.2)}{=} \mathbf{x}(-t, \bar{\omega}_0). \quad (5.19)$$

Calculons de là la distribution à deux temps $W(\mathbf{x}_1, 0; \mathbf{x}_2, t)$:

$$\begin{aligned} W(\mathbf{x}_1, 0; \mathbf{x}_2, t) &= \int_{\Omega} d\omega_0 P^e(\omega_0) \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}(0, \omega_0)) \delta(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}(t, \omega_0)) \\ &\stackrel{d\omega_0 \equiv d\bar{\omega}_0}{=} \int_{\Omega} d\omega_0 P^e(\bar{\omega}_0) \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}(0, \bar{\omega}_0)) \delta(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}(t, \bar{\omega}_0)) \\ &\stackrel{P^e(\bar{\omega}_0) = P^e(\omega_0)}{=} \int_{\Omega} d\omega_0 P^e(\omega_0) \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}(0, \bar{\omega}_0)) \delta(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}(t, \bar{\omega}_0)) \\ &\stackrel{(5.19)}{=} \int_{\Omega} d\omega_0 P^e(\omega_0) \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}(0, \omega_0)) \delta(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}(-t, \omega_0)) \\ &= W(\mathbf{x}_1, 0; \mathbf{x}_2, -t). \end{aligned} \quad (5.20)$$

D'autre part, comme les W sont par définition symétriques par rapport à l'échange des variables $\{\mathbf{x}_j, t_j\}$, on a $W(\mathbf{x}_1, t; \mathbf{x}_2, 0) = W(\mathbf{x}_2, 0; \mathbf{x}_1, t)$ et (5.20) ainsi que la stationnarité entraînent aussi

$$W(\mathbf{x}_1, 0; \mathbf{x}_2, t) = W(\mathbf{x}_2, 0; \mathbf{x}_1, t). \quad (5.21)$$

Ce sont les conséquences fondamentales de la microréversibilité : dans $W(\mathbf{x}_1, 0; \mathbf{x}_2, t)$ on peut soit changer t en $-t$, ou permuter les arguments \mathbf{x}_1 et \mathbf{x}_2 .

De (5.20) et (5.21) il suit les relations de symétrie suivantes pour les corrélations des observables $x_\alpha(t)$

$$\begin{aligned} \langle x_\alpha(0) x_\beta(t) \rangle &= \int d^\nu \mathbf{x}_1 \int d^\nu \mathbf{x}_2 x_{1,\alpha} x_{2,\beta} W(\mathbf{x}_1, 0; \mathbf{x}_2, t) \\ &\stackrel{(5.20)}{=} \langle x_\alpha(0) x_\beta(-t) \rangle \end{aligned} \quad (5.22)$$

$$\stackrel{(5.21)}{=} \langle x_\beta(0) x_\alpha(t) \rangle, \quad \forall \alpha, \beta = 1, \dots, \nu. \quad (5.23)$$

5.1.3 L'équilibre détaillé

Quant aux probabilités conditionnelles $P(\mathbf{x}_1, 0 | \mathbf{x}_2, t)$, elles satisfont l'équilibre détaillé par rapport à la distribution d'équilibre $P^e(\mathbf{x})$:

$$\begin{aligned} P(\mathbf{x}_1, 0 | \mathbf{x}_2, t) &= \frac{W(\mathbf{x}_1, 0; \mathbf{x}_2, t)}{W(\mathbf{x}_1)} \\ &\stackrel{(5.21)}{=} \frac{W(\mathbf{x}_2, 0; \mathbf{x}_1, t)}{W(\mathbf{x}_1)} \\ &= \frac{W(\mathbf{x}_2)}{W(\mathbf{x}_1)} \frac{W(\mathbf{x}_2, 0; \mathbf{x}_1, t)}{W(\mathbf{x}_2)} \\ &= \frac{W(\mathbf{x}_2)}{W(\mathbf{x}_1)} P(\mathbf{x}_2, 0 | \mathbf{x}_1, t). \end{aligned} \quad (5.24)$$

En appliquant l'opérateur $\frac{\partial}{\partial t} \Big|_{t=0}$ sur (5.24) on obtient les taux de transition

$$\underbrace{\frac{\partial}{\partial t} P(\mathbf{x}_1, 0 | \mathbf{x}_2, t) \Big|_{t=0}}_{=\mathcal{W}(\mathbf{x}_1 | \mathbf{x}_2)} W(\mathbf{x}_1) = \underbrace{\frac{\partial}{\partial t} P(\mathbf{x}_2, 0 | \mathbf{x}_1, t) \Big|_{t=0}}_{=\mathcal{W}(\mathbf{x}_2 | \mathbf{x}_1)} W(\mathbf{x}_2). \quad (5.25)$$

Comme $W(\mathbf{x})$ est la distribution d'équilibre de la famille d'observables macroscopiques (voir (5.9)) on a finalement

$$\mathcal{W}(\mathbf{x}_1 | \mathbf{x}_2) P^e(\mathbf{x}_1) = \mathcal{W}(\mathbf{x}_2 | \mathbf{x}_1) P^e(\mathbf{x}_2), \quad (5.26)$$

ce qui est bien la relation de l'équilibre détaillé. La démonstration fait usage des hypothèses (i)-(iv) de la page 109. Notons que le processus $\mathbf{x}(t)$ des observables macroscopiques n'est en général pas markovien (voir la discussion de l'exemple 2 à la page 29). Si toutefois la propriété de Markov en est une approximation raisonnable, la probabilité conditionnelle $P(\mathbf{x}_1, 0 | \mathbf{x}_2, t)$ obéira à l'équation maîtresse et les conséquences de l'équilibre détaillé étudiées dans la section 4.3 seront valables.

5.2 Fluctuations thermodynamiques et relations de Onsager

La thermodynamique des processus irréversibles postule des lois linéaires entre *courants* et *forces thermodynamiques*. Des exemples sont les équations de transport.

Loi de Fourier. Soit \mathbf{j}_q le courant de chaleur, T la température, \mathcal{X} la conductivité thermique, alors

$$\mathbf{j}_q = -\mathcal{X} \nabla T. \quad (5.27)$$

Loi d'Ohm. Soit \mathbf{j}_e le courant électrique, ϕ le potentiel électrique, σ la conductivité électrique, alors

$$\mathbf{j}_e = -\sigma \nabla \phi. \quad (5.28)$$

Loi de Fick. Soit \mathbf{j}_D le courant de diffusion, C la concentration de particules, D la constante de diffusion, alors

$$\mathbf{j}_D = -D \nabla C. \quad (5.29)$$

Par extension de la terminologie mécanique, les quantités ∇T , $\nabla \phi$, ∇C , qui engendrent des déplacements d'énergie, de charge et de matière sont appelées forces thermodynamiques. Les coefficients de proportionnalité entre courants et forces sont appelés *coefficients de transport*. Les relations de réciprocité de Onsager établissent des liens remarquables entre des coefficients de transport de nature apparemment très différente, comme conductivité électrique et thermique. Nous développons ici la théorie générale, des exemples concrets seront présentés dans la section (5.3).

Nous considérons un système isolé, mais ne se trouvant pas à l'équilibre. Par exemple certaines de ses parties ont des températures différentes, des concentrations différentes ou des charges électriques différentes. Le système est décrit par une famille de grandeurs thermodynamiques extensives $\mathbf{x}(\omega) = (x_1(\omega), \dots, x_\nu(\omega))$. Les $x_\alpha(\omega)$, $\alpha = 1, \dots, \nu$, peuvent se rapporter aux parties du système ou à des grandeurs physiques différentes, par exemple les nombres de particules et les charges de ces parties. Leur évolution donne lieu au processus $\mathbf{x}(t)$ définis comme dans (5.3)². Définissons les valeurs d'équilibre par

$$x_\alpha^e = \int_{\Omega} d\omega P^e(\omega) x_\alpha(\omega). \quad (5.30)$$

On s'intéresse par la suite au processus des déviations par rapport à l'équilibre

$$\mathbf{y}(t) = \mathbf{x}(t) - \mathbf{x}^e, \quad (5.31)$$

$$\mathbf{y}^e = 0. \quad (5.32)$$

Les distributions de ce processus, encore notées $W(\mathbf{y}_1, t_1; \dots; \mathbf{y}_n, t_n)$, sont celles du processus $\mathbf{x}(t)$ évaluées en $\mathbf{x} = \mathbf{y} + \mathbf{x}^e$. Le processus est stationnaire de moyenne nulle. La distribution d'équilibre $P^e(\mathbf{y})$ et la probabilité de transition $P(\mathbf{y}_1, 0 | \mathbf{y}_2, t)$ ne sont pas explicitement connues (en principe, elles devraient être calculées à partir des mouvements microscopiques). On va faire un certain nombre d'hypothèses en relation avec la thermodynamique sur ces distributions. La thermodynamique affirme l'existence d'une fonction entropie $S(x_1, \dots, x_\nu)$ qui est concave et maximale pour l'état d'équilibre : la matrice symétrique \mathbf{S} d'éléments

$$S_{\alpha\beta} = -\frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} S(\mathbf{x}) = S_{\beta\alpha} \quad (5.33)$$

est définie positive, et la condition de maximum de l'entropie à l'équilibre implique encore

$$\left. \frac{\partial}{\partial x_\alpha} S(\mathbf{x}) \right|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}^e} = 0. \quad (5.34)$$

En remplaçant \mathbf{x} par $\mathbf{y} + \mathbf{x}^e$ on considérera désormais $S(\mathbf{y})$ comme fonction des déviations \mathbf{y} .

²Pour avoir des évolutions non triviales de $x_\alpha(t)$, on élimine du choix des $x_\alpha(\omega)$ les grandeurs conservées comme l'énergie totale ou le nombre total de particules du système.

Hypothèse 5.1 (Distribution des fluctuations d'équilibre) $P^e(\mathbf{y})$ est donnée par la formule de Einstein

$$P^e(\mathbf{y}) = \frac{1}{\mathcal{N}} e^{\frac{S(\mathbf{y})}{k_B}}, \quad (5.35)$$

avec \mathcal{N} un facteur de normalisation et k_B la constante de Boltzmann.

Hypothèse 5.2 (Faibles déviations) Les déviations à l'équilibre \mathbf{y} sont faibles, de sorte qu'on peut développer $S(\mathbf{y})$ autour de $\mathbf{y} = \mathbf{y}^e = 0$ en bonne approximation au second ordre

$$\begin{aligned} S(\mathbf{y}) &= S^e + \frac{1}{2} \underbrace{\sum_{\alpha, \beta=1}^{\nu} \frac{\partial^2}{\partial y_\alpha \partial y_\beta} S(\mathbf{y}) \Big|_{\mathbf{y}=0}}_{=-S_{\alpha\beta}} y_\alpha y_\beta + \mathcal{O}(y^3) \\ &= S^e - \frac{1}{2} \langle \mathbf{y} | \mathbf{S} | \mathbf{y} \rangle. \end{aligned} \quad (5.36)$$

Le terme linéaire est nul à cause de la condition d'équilibre (5.34). Dans l'équation (5.36) et par la suite on néglige les termes d'ordre supérieur. En insérant (5.36) dans (5.35) avec la normalisation correcte on obtient la distribution gaussienne

$$P^e(\mathbf{y}) = \sqrt{\frac{\det \mathbf{S}}{(2\pi k_B)^\nu}} e^{-\frac{1}{2k_B} \langle \mathbf{y} | \mathbf{S} | \mathbf{y} \rangle}. \quad (5.37)$$

Si on se donne des déviations initiales $\mathbf{y}_0 \neq 0$, elles vont en principe évoluer selon la loi

$$\langle y_\alpha(t) \rangle_{\mathbf{y}_0} = \int d^\nu \mathbf{y} y_\alpha P(\mathbf{y}_0, 0 | \mathbf{y}, t). \quad (5.38)$$

Hypothèse 5.3 (Régression des fluctuations) On suppose que les fluctuations obéissent en moyenne à un système différentiel linéaire

$$\frac{d}{dt} \langle y_\alpha(t) \rangle_{\mathbf{y}_0} = - \sum_{\beta=1}^{\nu} G_{\alpha\beta} \langle y_\beta(t) \rangle_{\mathbf{y}_0}, \quad (5.39)$$

qui décrit le retour à l'équilibre $\mathbf{y}^e = 0$. En écriture matricielle

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{y}(t) \rangle_{\mathbf{y}_0} = -\mathbf{G} \cdot \langle \mathbf{y}(t) \rangle_{\mathbf{y}_0} \quad (5.40)$$

à la solution formelle

$$\langle \mathbf{y}(t) \rangle_{\mathbf{y}_0} = e^{-\mathbf{G}t} \cdot \mathbf{y}_0. \quad (5.41)$$

La matrice \mathbf{G} n'est en général pas symétrique, elle met en jeu les temps de relaxation des déviations à l'équilibre. Remarquons que le système différentiel fermé (5.39) ne décrit pas l'évolution exacte du processus $\mathbf{x}(t)$ (cette dernière nécessite la connaissance de toutes les corrélations temporelles supérieures), mais peut en être une bonne approximation pour des temps excédant les temps caractéristiques de variation microscopique.

Pour établir un lien avec les équations de transport, on définit les grandeurs conjuguées aux quantités extensives x_α

$$F_\alpha(\mathbf{y}) = \frac{\partial}{\partial y_\alpha} S(\mathbf{y}), \quad \alpha = 1, \dots, \nu, \quad (5.42)$$

qui sont aussi appelées *forces thermodynamiques* dans ce contexte. Au vu de (5.36), ces forces sont linéaires dans les fluctuations

$$\mathbf{F} = -\mathbf{S} \cdot \mathbf{y}, \quad (5.43)$$

et par inversion (\mathbf{S} est définie positive donc \mathbf{S}^{-1} existe)

$$\mathbf{y} = -\mathbf{S}^{-1} \cdot \mathbf{F}. \quad (5.44)$$

En insérant (5.44) dans (5.40) on obtient les équations de transport qui relient la variation temporelle des grandeurs extensives aux forces thermodynamiques

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{y}(t) \rangle_{\mathbf{y}_0} = \mathbf{G} \cdot \mathbf{S}^{-1} \langle \mathbf{F}(t) \rangle_{\mathbf{y}_0} = \mathbf{L} \cdot \langle \mathbf{F}(t) \rangle_{\mathbf{y}_0}. \quad (5.45)$$

La matrice

$$\boxed{\mathbf{L} = \mathbf{G} \cdot \mathbf{S}^{-1}} \quad (5.46)$$

s'appelle matrice des *coefficients cinétiques*. En général, les coefficients cinétiques ne coïncident pas exactement avec les coefficients de transport des équations phénoménologiques (5.27), (5.28) et (5.29), mais n'en diffèrent que par des facteurs de proportionnalité, comme les applications le montrent (voir la section 5.3).

Relations de réciprocité de Onsager. Les relations de réciprocité de Onsager affirment que sous les hypothèses 5.1, 5.2 et 5.3, la matrice des coefficients cinétiques est symétrique $L_{\alpha\beta} = L_{\beta\alpha}$.

Preuve (Relations de réciprocité de Onsager) Avec $\mathbf{y}_0 = (y_{0,1}, \dots, y_{0,\nu})$, $\mathbf{y} = (y_1, \dots, y_\nu)$, nous avons

$$\begin{aligned} \langle y_\alpha(0) y_\beta(t) \rangle &= \int d^\nu \mathbf{y}_0 \int d^\nu \mathbf{y} y_{0,\alpha} y_\beta W(\mathbf{y}_0, 0 | \mathbf{y}, t) \\ &= \int d^\nu \mathbf{y}_0 y_{0,\alpha} W(\mathbf{y}_0) \int d^\nu \mathbf{y} y_\beta \frac{W(\mathbf{y}_0, 0 | \mathbf{y}, t)}{W(\mathbf{y}_0)} \\ &= \int d^\nu \mathbf{y}_0 y_{0,\alpha} W(\mathbf{y}_0) \int d^\nu \mathbf{y} y_\beta P(\mathbf{y}_0, 0 | \mathbf{y}, t) \\ &= \int d^\nu \mathbf{y}_0 y_{0,\alpha} W(\mathbf{y}_0) \langle y_\beta(t) \rangle_{\mathbf{y}_0}. \end{aligned} \quad (5.47)$$

Or par l'hypothèse 5.3 de la régression des fluctuations, l'équation (5.41) donne pour $t \rightarrow 0$

$$\langle \mathbf{y}(t) \rangle_{\mathbf{y}_0} = e^{-\mathbf{G}t} \cdot \mathbf{y}_0 = (\mathbb{1} - \mathbf{G}t) \cdot \mathbf{y}_0 + \mathcal{O}(t^2), \quad (5.48)$$

d'où en négligeant les ordres supérieurs $\mathcal{O}(t^2)$

$$\langle y_\beta(t) \rangle_{\mathbf{y}_0} = y_{0,\beta} - t \sum_{\gamma=1}^{\nu} G_{\beta\gamma} y_{0,\gamma}. \quad (5.49)$$

En insérant (5.49) dans (5.47) on trouve

$$\begin{aligned} \langle y_\alpha(0) y_\beta(t) \rangle &= \underbrace{\int d^\nu \mathbf{y}_0 y_{0,\alpha} y_{0,\beta} W(\mathbf{y}_0)}_{=(\mathbf{S}^{-1})_{\alpha\beta}} - t \sum_{\gamma=1}^{\nu} G_{\beta\gamma} \underbrace{\int d^\nu \mathbf{y}_0 y_{0,\alpha} y_{0,\gamma} W(\mathbf{y}_0)}_{=(\mathbf{S}^{-1})_{\gamma\alpha}} \\ &= (\mathbf{S}^{-1})_{\alpha\beta} - t (\mathbf{G} \cdot \mathbf{S}^{-1})_{\beta\alpha}. \end{aligned} \quad (5.50)$$

Pour établir (5.50), nous avons utilisé le fait que la distribution $W(\mathbf{y}) = P^e(\mathbf{y}_0)$ est gaussienne (voir (5.37)), donc que sa covariance est donnée par les éléments de la matrice inverse de la forme quadratique (voir (2.71)). D'autre part, en intervertissant les indices α et β dans (5.50)

$$\langle y_\beta(0) y_\alpha(t) \rangle = (\mathbf{S}^{-1})_{\beta\alpha} - t (\mathbf{G} \cdot \mathbf{S}^{-1})_{\alpha\beta}. \quad (5.51)$$

Finalement, une conséquence de la microréversibilité est la relation (5.23)

$$\langle y_\alpha(0) y_\beta(t) \rangle = \langle y_\beta(0) y_\alpha(t) \rangle, \quad (5.52)$$

qui permet d'égaliser (5.50) et (5.51), et avec $S_{\alpha\beta} = S_{\beta\alpha}$ on en tire

$$\underbrace{(\mathbf{G} \cdot \mathbf{S}^{-1})_{\alpha\beta}}_{\stackrel{(5.46)}{=} L_{\alpha\beta}} = \underbrace{(\mathbf{G} \cdot \mathbf{S}^{-1})_{\beta\alpha}}_{\stackrel{(5.46)}{=} L_{\beta\alpha}}, \quad (5.53)$$

ce qui achève la preuve. ■

Remarque Rappelons que la définition (5.21) a été établie sous l'hypothèse que les grandeurs $x_\alpha(\omega) = x_\alpha(\bar{\omega})$ et l'hamiltonien $H(\omega) = H(\bar{\omega})$ sont invariantes sous le renversement du temps $\omega \rightarrow \bar{\omega}$. Ceci suppose l'absence de champ magnétique. En présence d'un champ magnétique \mathcal{B} , l'hamiltonien qui dépend de la combinaison $\mathbf{v} = \mathbf{p} - e\mathbf{A}$ (avec $\mathcal{B} = \nabla \wedge \mathbf{A}$) a la symétrie $H(\omega, \mathcal{B}) = H(\bar{\omega}, -\mathcal{B})$. De plus, on peut considérer des grandeurs $x_\alpha(\omega)$, comme par exemple les courants proportionnels aux vitesses, qui changent de signe sous le renversement du temps. On écrira en général

$$x_\alpha(\omega) = \varepsilon_\alpha x_\alpha(\bar{\omega}). \quad (5.54)$$

$\varepsilon_\alpha = \pm 1$ selon que $x_\alpha(\omega)$ est pair ou impair dans les vitesses. On laisse le lecteur vérifier que la forme générale des relations de réciprocité devient

$$L_{\alpha\beta}(\mathcal{B}) = \varepsilon_\alpha \varepsilon_\beta L_{\beta\alpha}(-\mathcal{B}). \quad (5.55)$$

◇

5.3 Exemple : effet thermo-électrique

La théorie de Onsager montre sa puissance dans des applications spécifiques. Nous illustrons la démarche à suivre pour l'appliquer correctement dans l'exemple de l'effet thermo-électrique.

Le système fermé $\Sigma = \Sigma_1 \cup \Sigma_2$ étudié est schématisé par la figure 5.2. Il se compose de deux jonctions Σ_1 et Σ_2 entre deux métaux A et B . Le circuit formé des deux métaux A et B peut être soit ouvert soit fermé grâce à un interrupteur C . L'état de Σ_i est caractérisé par l'énergie interne U_i et la charge Q_i . Σ_i est maintenu à une température T_i et soumis à un potentiel électrique ϕ_i . Lorsque Σ n'est pas à l'équilibre, il peut y avoir transfert d'énergie et de charge entre ses parties Σ_1 et Σ_2 .

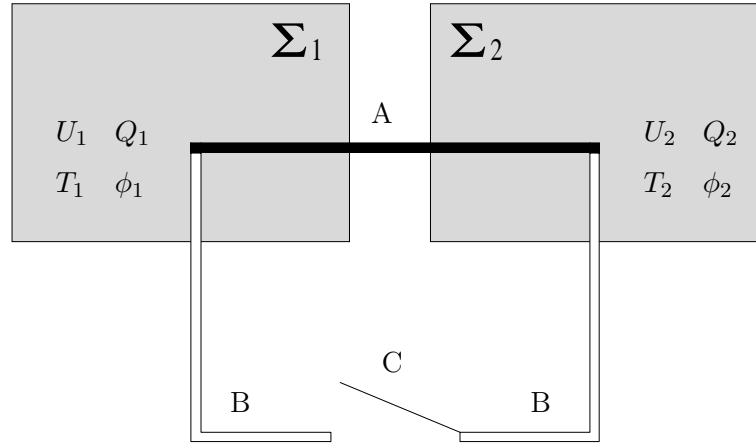


FIG. 5.2 – Schéma du système pour l'étude de l'effet thermo-électrique.

- (i) *Trouver la fonction d'entropie et identifier les grandeurs x_α pertinentes dont elle dépend.* Soient respectivement S , Q et U l'entropie, la charge et l'énergie interne du système Σ . L'extensivité impose

$$\begin{cases} S = S_1 + S_2, \\ Q = Q_1 + Q_2, \\ U = U_1 + U_2. \end{cases} \quad (5.56)$$

Comme $\Sigma = \Sigma_1 \cup \Sigma_2$ est fermé, les grandeurs totales Q et U sont conservées, donc

$$dQ = dU = 0. \quad (5.57)$$

La variation d'énergie de Σ_i est

$$dU_i = T_i dS_i + \phi_i dQ_i, \quad (5.58)$$

et par (5.56) on a $dS = dS_1 + dS_2$, donc avec (5.58)

$$dS = \frac{1}{T_1} dU_1 - \frac{\phi_1}{T_1} dQ_1 + \frac{1}{T_2} dU_2 - \frac{\phi_2}{T_2} dQ_2. \quad (5.59)$$

À cause des lois de conservation (5.57), les variations de U_1 et U_2 (Q_1 et Q_2) ne sont pas indépendantes. On a $dU_2 = -dU_1$ et $dQ_2 = -dQ_1$, donc (5.59) devient

$$dS = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 + \left(\frac{\phi_2}{T_2} - \frac{\phi_1}{T_1} \right) dQ_1. \quad (5.60)$$

On voit que dans la notation du formalisme général $S = S(x_1, x_2)$ dépend de deux variables que l'on peut identifier à

$$x_1 = U_1, \quad (5.61)$$

$$x_2 = Q_1. \quad (5.62)$$

- (ii) *Trouver les forces thermodynamiques F_α .* Appliquant la définition (5.42) à (5.60), elles sont

$$F_1 = \frac{\partial}{\partial x_1} S(x_1, x_2) \stackrel{(5.60)}{=} \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}, \quad (5.63)$$

$$F_2 = \frac{\partial}{\partial x_2} S(x_1, x_2) \stackrel{(5.60)}{=} \frac{\phi_2}{T_2} - \frac{\phi_1}{T_1}. \quad (5.64)$$

(iii) *Trouver les équations du mouvement.* Les équations du mouvement (5.45) définissant la matrice \mathbf{L} des coefficients cinétiques sont³

$$\frac{d}{dt}\mathbf{x}(t) = \mathbf{L} \cdot \mathbf{F}(t), \quad (5.65)$$

donc avec les équations (5.61) à (5.64) on obtient la forme explicite

$$\dot{U}_1 = L_{11} F_1 + L_{12} F_2 = L_{11} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + L_{12} \left(\frac{\phi_2}{T_2} - \frac{\phi_1}{T_1} \right), \quad (5.66)$$

$$\dot{Q}_1 = L_{21} F_1 + L_{22} F_2 = L_{21} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + L_{22} \left(\frac{\phi_2}{T_2} - \frac{\phi_1}{T_1} \right), \quad (5.67)$$

avec $L_{12} = L_{21}$ par le théorème de réciprocité de Onsager.

Effet Seebeck. Cet effet montre qu'un écart de température ΔT engendre un écart de potentiel électrique $\Delta\phi$. Considérons les systèmes Σ_1 et Σ_2 en équilibre thermique à température $T_1 = T_2 = T$ en absence de potentiel $\phi_1 = \phi_2 = 0$. Donnons maintenant un petit écart de température ΔT en maintenant le circuit ouvert de telle sorte que $\dot{Q}_1 = 0$. Notons $\Delta T = T_2 - T_1$, $\Delta\phi = \phi_2 - \phi_1$, et linéarisons toutes les quantités vis-à-vis des déviations à l'équilibre

$$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \simeq \frac{\Delta T}{T^2}, \quad (5.68)$$

ainsi que

$$\frac{\phi_2}{T_2} - \frac{\phi_1}{T_1} \simeq \frac{1}{T^2} (T_1 \phi_2 - T_2 \phi_1) = -\frac{\Delta T}{T^2} \phi + \frac{1}{T} \Delta\phi = \frac{1}{T} \Delta\phi \quad (5.69)$$

puisque $\phi = 0$ à l'équilibre. En insérant (5.69) et (5.68) dans (5.67) on obtient

$$0 = L_{21} \frac{\Delta T}{T^2} + L_{22} \frac{\Delta\phi}{T}, \quad (5.70)$$

d'où

$$\Delta\phi = -\frac{L_{21}}{L_{22}} \frac{\Delta T}{T} = a \Delta T. \quad (5.71)$$

Le coefficient

$$a = -\frac{L_{21}}{L_{22}} \frac{1}{T} \quad (5.72)$$

est dit *coefficient Seebeck*. (5.71) montre donc qu'il se crée une différence de potentiel aux bornes proportionnelle à ΔT , ce qui est *l'effet Seebeck*.

Effet Peltier. Cet effet montre qu'un courant électrique s'accompagne d'un transfert de chaleur. On maintient les températures égales $\Delta T = 0$, donc $T_1 = T_2 = T$. On ferme le circuit en introduisant une batterie entre les deux bornes qui produit un courant \dot{Q}_1 . Le rapport des équations (5.66) et (5.67) donne alors

$$\frac{\dot{U}_1}{\dot{Q}_1} = \frac{L_{12}}{L_{22}}, \quad (5.73)$$

³Bien évidemment, ici $\mathbf{x}(t)$ et $\mathbf{F}(t)$ désignent les valeurs moyennes comme dans (5.45), et non le processus lui-même.

donc

$$\dot{U}_1 = \frac{L_{12}}{L_{22}} \dot{Q}_1 = b \dot{Q}_1. \quad (5.74)$$

Le coefficient

$$b = \frac{L_{12}}{L_{22}} \quad (5.75)$$

est appelé *coefficient Peltier*. Ainsi, on voit de (5.74) que le courant électrique s'accompagne d'un transfert de chaleur \dot{U}_1 , ce qui est *l'effet Peltier*.

La relation de Onsager $L_{12} = L_{21}$ implique au vu de (5.75) et (5.72)

$$b = -aT, \quad (5.76)$$

ce qui est la *relation de Thomson*. Cette relation est remarquable car elle met en rapport des phénomènes (transport de chaleur et transport électrique) qui sont à priori de nature complètement différente. Elle était connue expérimentalement dès le 19^{ème} siècle, et le physicien britannique W. Thomson (devenu par la suite Lord Kelvin (1824-1907)) en avait proposé une dérivation (mais sur des bases erronées) en 1854.

Remarques

- (i) Si on ne prend en compte que les phénomènes thermiques, (5.66) se réduit à

$$\dot{U}_1 = \frac{L_{11}}{T^2} (T_2 - T_1) \quad (5.77)$$

au premier ordre dans les déviations : on obtient précisément la loi de Fourier (5.27). En effet, il faut identifier $T_2 - T_1$ au gradient de température entre les deux systèmes voisins Σ_2 et Σ_1 , et \dot{U}_1 à $-j_q$ le courant de chaleur de Σ_2 à Σ_1 . Ainsi, la conductivité thermique est reliée au coefficient cinétique L_{11} par $\mathcal{X} = \frac{L_{11}}{T^2}$.

De même pour un transport électrique, (5.66) donne

$$\dot{Q}_1 = \frac{L_{22}}{T} (\phi_2 - \phi_1), \quad (5.78)$$

qui comparé à la loi d'Ohm (5.28) conduit à $\sigma = \frac{L_{22}}{T}$.

- (ii) On peut avoir deux types d'actions sur le système. On peut amener les grandeurs \mathbf{x} à des valeurs hors équilibre $\mathbf{x}_0 \neq \mathbf{x}^e$ au temps initial $t = 0$ et examiner la relaxation $\mathbf{y}(t) = \mathbf{x}(t) - \mathbf{x}^e$ des déviations à l'équilibre gouvernées par (5.39). On peut aussi soumettre le système à des forces selon (5.45) et créer ainsi un régime stationnaire hors équilibre avec courants non nuls comme dans l'effet Peltier. Du point de vue de la dynamique linéarisée des observables macroscopiques, le système ne fait aucune distinction entre ces deux situations.

◇

Chapitre 6

L'équation de Boltzmann

6.1 Introduction

Jusqu'à présent, dans notre étude des processus irréversibles, nous nous sommes toujours intéressés à des systèmes *ouverts*, susceptibles d'échanger de l'énergie avec un environnement. Un exemple standard est fourni par la théorie de Kramers, dans la formulation de Langevin ou de Fokker-Planck, qui décrit le mouvement aléatoire d'une particule singularisée (particule test) dans le fluide qui joue le rôle de thermostat. Dans ces circonstances, la température est définie à priori comme celle du thermostat, et la relaxation est due au transfert d'énergie dissipée dans ce thermostat. Sur le plan mathématique, les équations (Fokker-Planck, maîtresse) qui régissent l'évolution de la distribution de probabilité dans une telle situation sont linéaires.

La situation décrite par l'équation de Boltzmann est tout-à-fait différente. Il s'agit d'étudier la dynamique d'un système *fermé* (sans échange d'énergie avec un environnement) constitué d'un grand nombre de particules. Ce problème est beaucoup plus difficile puisqu'à la place d'une seule particule test, il est nécessaire de traiter sur le même pied N particules identiques ($N \gg 1$), et les mécanismes de dissipation sont internes au système de ces N particules. C'est Ludwig Boltzmann (1844-1906) qui le premier a proposé en 1872 sa fameuse équation décrivant l'évolution d'un gaz dilué dans une enceinte thermiquement isolée. Les seules interactions sont les collisions binaires entre particules gouvernées par un potentiel de paires $V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ de courte portée.¹ Dans ce chapitre nous nous bornons à présenter la dérivation de l'équation en termes physiques simples, suivant les lignes que Boltzmann a tracées, et à en donner quelques conséquences élémentaires. Le développement complet de la théorie ainsi amorcée, la théorie cinétique, nécessiterait un autre cours. La théorie de Boltzmann, malgré les critiques qui lui ont été adressées, garde de nos jours sa forme initiale et sa valeur de paradigme pour les questions touchant aux problèmes de transport.

Pour la simplicité de l'exposé, nous considérons un gaz monoatomique : les atomes sont assimilés à des particules ponctuelles de masse m dont la dynamique est décrite par la mécanique classique. La quantité sur laquelle porte l'équation de Boltzmann est la densité $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ dans l'espace de phase, c'est-à-dire $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{v}$ est le nombre de particules

¹Il faut encore spécifier des conditions de bord à la surface de l'enceinte.

de vitesse \mathbf{v} dans $d^3\mathbf{v}$ qui se trouvent en $d^3\mathbf{r}$ centré en \mathbf{r} au temps t , avec la normalisation

$$\int_{\Lambda} d^3\mathbf{r} \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{v} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = N \quad (6.1)$$

où N est le nombre total de particules, et l'intégrale spatiale porte sur le volume Λ du système.

Soient $\{\mathbf{r}_i(t, \omega), \mathbf{v}_i(t, \omega)\}_{i=1}^N$ les coordonnées des particules au temps t (le flot hamiltonien) correspondant à la condition initiale $\omega = \{\mathbf{r}_i, \mathbf{v}_i\}_{i=1}^N$, et $\mu(\omega)$ la distribution des conditions initiales. La densité au temps t est définie par

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \int d\omega \mu(\omega) \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t, \omega)) \delta(\mathbf{v} - \mathbf{v}_i(t, \omega)). \quad (6.2)$$

Notre problème est d'établir une équation d'évolution pour $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$.

6.2 Évolution des particules non couplées

Supposons que les particules se meuvent indépendamment les unes des autres dans un champ de force extérieur $\mathbf{F}(\mathbf{r})$, donc

$$m \frac{d}{dt} \mathbf{v}_i(t) = \mathbf{F}(\mathbf{r}_i(t)). \quad (6.3)$$

La contribution d'un terme de la somme (6.2) à la variation de $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ est

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \int d\omega \mu(\omega) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t, \omega)) \delta(\mathbf{v} - \mathbf{v}_i(t, \omega)) \\ &= \int d\omega \mu(\omega) \left(\frac{\partial}{\partial t} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t, \omega)) \right) \delta(\mathbf{v} - \mathbf{v}_i(t, \omega)) \\ &+ \int d\omega \mu(\omega) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t, \omega)) \left(\frac{\partial}{\partial t} \delta(\mathbf{v} - \mathbf{v}_i(t, \omega)) \right). \end{aligned} \quad (6.4)$$

Utilisant (on omet d'écrire l'argument ω dans la suite)

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)) &= \frac{d}{dt} \mathbf{r}_i(t) \cdot \nabla_{\mathbf{r}_i(t)} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)) \\ &= -\mathbf{v}_i(t) \cdot \nabla_{\mathbf{r}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)), \end{aligned} \quad (6.5)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \delta(\mathbf{v} - \mathbf{v}_i(t)) &= \frac{d}{dt} \mathbf{v}_i(t) \cdot \nabla_{\mathbf{v}_i(t)} \delta(\mathbf{v} - \mathbf{v}_i(t)) \\ &\stackrel{(6.3)}{=} -\frac{\mathbf{F}(\mathbf{r}_i(t))}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} \delta(\mathbf{v} - \mathbf{v}_i(t)), \end{aligned} \quad (6.6)$$

et insérant (6.5) et (6.6) dans (6.4) on a

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \int d\omega \mu(\omega) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t, \omega)) \delta(\mathbf{v} - \mathbf{v}_i(t, \omega)) \\ &= - \int d\omega \mu(\omega) \mathbf{v}_i(t) \cdot (\nabla_{\mathbf{r}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t))) \delta(\mathbf{v} - \mathbf{v}_i(t)) \\ &- \int d\omega \mu(\omega) \frac{\mathbf{F}(\mathbf{r}_i(t))}{m} \cdot (\nabla_{\mathbf{v}} \delta(\mathbf{v} - \mathbf{v}_i(t))) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)), \end{aligned} \quad (6.7)$$

Dans ces intégrales, $\mathbf{r}_i(t)$ et $\mathbf{v}_i(t)$ peuvent être identifiés à \mathbf{r} et \mathbf{v} à cause des fonctions δ . Finalement en sommant sur $i = 1, \dots, N$ pour retrouver $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ donné par (6.2) on obtient

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) + \frac{\mathbf{F}(\mathbf{r})}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = 0.} \quad (6.8)$$

Si on se reporte à l'équation de Kramers (3.65) et que l'on y néglige l'effet de I_P du fluide sur la particule test, on voit que P joue le même rôle que f dans (6.8) (à la normalisation près) et obéit à la même équation, due au flot induit par le mouvement des particules indépendantes.

6.3 Effet des interactions mutuelles

6.3.1 Ordres de grandeurs et hypothèses

Pour prendre en compte l'effet des interactions entre les particules, on introduit également un second membre à l'équation (6.8) sous la forme

$$\frac{\partial}{\partial t} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) + \frac{\mathbf{F}(\mathbf{r})}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \left. \frac{\partial}{\partial t} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \right|_{\text{collision}}, \quad (6.9)$$

avec $\left. \frac{\partial}{\partial t} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \right|_{\text{collision}}$ le terme donnant le changement de f dû aux collisions. Comment évaluer ce nouveau terme? Les arguments qui vont suivre reposent sur certaines hypothèses valables pour les gaz dilués. Pour un gaz d'hélium à température ambiante et pression atmosphérique, on a les données suivantes

- portée de la force interatomique $a \sim 3 \text{ \AA}$
- distance entre deux particules voisine $\lambda \sim 30 \text{ \AA}$
- vitesse moyenne d'un atome $v \sim 1000 \text{ m/s}$
- libre parcours moyen $l \sim 1500 \text{ \AA}$.

Le rapport de la durée moyenne d'une collision $\frac{a}{v}$ à celle du temps de vol moyen $\tau = \frac{l}{v}$ qui s'écoule entre deux collisions

$$\frac{a/v}{l/v} \sim 2 \cdot 10^{-3} \quad (6.10)$$

donne la fraction du temps durant laquelle une particule est en cours de collision : le fait que cette fraction est petite motive les approximations suivantes :

- (i) Seules les collisions binaires sont prises en compte. Les situations où plus de deux particules sont simultanément dans un régime d'interaction commun sont rares et négligeables.
- (ii) Deux particules de position $\mathbf{r}(t)$ et $\mathbf{r}_1(t)$ n'entrent en interaction que si $|\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}_1(t)| \leq a$. Comme a est beaucoup plus petit que l'échelle de variation λ de la densité elle-même, on admettra que deux particules n'entrent en collision que si elles se trouvent au même point \mathbf{r} au même temps t .
- (iii) Le nombre de paires de particules de vitesses \mathbf{v} et \mathbf{v}_1 qui entrent en collision dans un volume d'extension $d^3\mathbf{r}$ centré en \mathbf{r} est approximé par $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t) d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{v} d^3\mathbf{v}_1$.

Cette dernière hypothèse est appelée «*chaos moléculaire*» (ou «*Stosszahlansatz*» formulé par Boltzmann). En toute rigueur ce nombre de paires est donné par une fonction de distribution jointe des vitesses $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, \mathbf{v}_1, t) d^3\mathbf{r}$. Le "chaos moléculaire" signifie que l'on

ne tient pas compte des corrélations des vitesses des particules qui entrent en collision : on admet par exemple qu'à cause de la faible densité, les corrélations introduites par des recollisions entre mêmes particules sont négligeables.

Nous allons faire un calcul approché de $\frac{\partial}{\partial t} f|_{\text{collision}}$ sous ces hypothèses.

6.3.2 Description d'une collision

Considérons deux particules de vitesses \mathbf{v} et \mathbf{v}_1 avec un potentiel d'interaction radial $V(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|)$ et qui subissent une collision, avec vitesses finales \mathbf{v}' et \mathbf{v}'_1 respectivement (voir la figure 6.1).

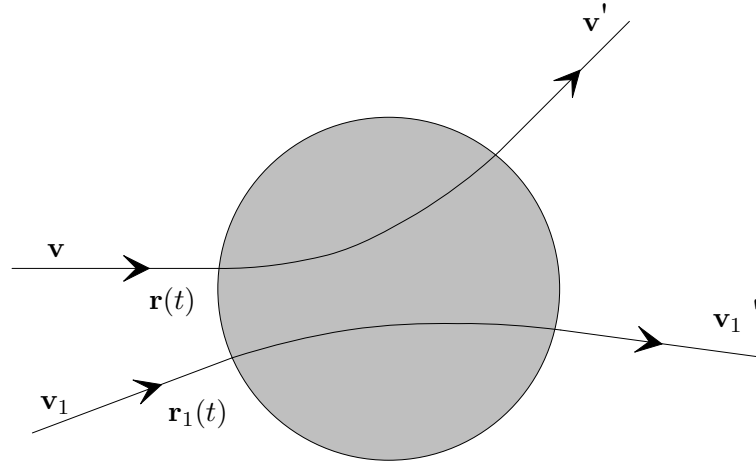


FIG. 6.1 – Collision entre deux particules de vitesses initiales \mathbf{v} , \mathbf{v}_1 et de vitesses finales \mathbf{v}' , \mathbf{v}'_1 respectivement. Ces particules de trajectoires respectives $\mathbf{r}(t)$ et $\mathbf{r}_1(t)$ interagissent par l'intermédiaire d'un potentiel central $V(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|)$, dont la région d'interaction telle que $V(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|) \neq 0$ a été représentée en foncé.

Il est utile de décrire le processus dans le référentiel de centre de masse à l'aide des coordonnées relatives :

$$\begin{aligned}
 \text{vitesse du centre de masse :} & \quad \mathbf{V} = \frac{1}{2}(\mathbf{v} + \mathbf{v}_1) \\
 \text{vitesse relative :} & \quad \mathbf{u} = \mathbf{v}_1 - \mathbf{v} \\
 \text{position relative :} & \quad \boldsymbol{\rho} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r} \\
 \text{masse réduite :} & \quad \mu = \frac{1}{2}m
 \end{aligned} \tag{6.11}$$

Dans le référentiel du centre de masse on peut considérer le problème équivalent de la diffusion d'une particule de vitesse \mathbf{u} par le potentiel radial $V(|\boldsymbol{\rho}|)$. On a les lois de conservation de la *quantité de mouvement*

$$\mathbf{v} + \mathbf{v}_1 = \mathbf{v}' + \mathbf{v}'_1, \tag{6.12}$$

et de l'énergie

$$|\mathbf{v}|^2 + |\mathbf{v}_1|^2 = |\mathbf{v}'|^2 + |\mathbf{v}'_1|^2, \tag{6.13}$$

qui donnent 4 relations entre les vitesses. Dans le référentiel du centre de masse, en remar-

quant que la loi de conservation (6.13) donne

$$\begin{aligned}
 & |\mathbf{v} + \mathbf{v}_1|^2 = |\mathbf{v}' + \mathbf{v}'_1|^2 \\
 \Rightarrow & |\mathbf{v}|^2 + |\mathbf{v}_1|^2 + 2\mathbf{v} \cdot \mathbf{v}_1 = |\mathbf{v}'|^2 + |\mathbf{v}'_1|^2 + 2\mathbf{v}' \cdot \mathbf{v}'_1 \\
 \Rightarrow & \mathbf{v} \cdot \mathbf{v}_1 = \mathbf{v}' \cdot \mathbf{v}'_1 \\
 \Rightarrow & |\mathbf{v}|^2 + |\mathbf{v}_1|^2 - 2\mathbf{v} \cdot \mathbf{v}_1 = |\mathbf{v}'|^2 + |\mathbf{v}'_1|^2 - 2\mathbf{v}' \cdot \mathbf{v}'_1 \\
 \Rightarrow & |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1|^2 = |\mathbf{v}' - \mathbf{v}'_1|^2,
 \end{aligned} \tag{6.14}$$

donc l'équivalent des relations (6.12) et (6.13) est

$$\mathbf{V} = \mathbf{V}', \tag{6.15}$$

$$|\mathbf{u}| = |\mathbf{u}'|. \tag{6.16}$$

La relation (6.15) signifie que le centre de masse est en translation uniforme, tandis que pour (6.16) l'énergie relative (ou le module de la vitesse relative) est conservée. Le phénomène de diffusion dans le référentiel du centre de masse est illustré par la figure 6.2. Il consiste uniquement en un changement de direction de la vitesse relative.

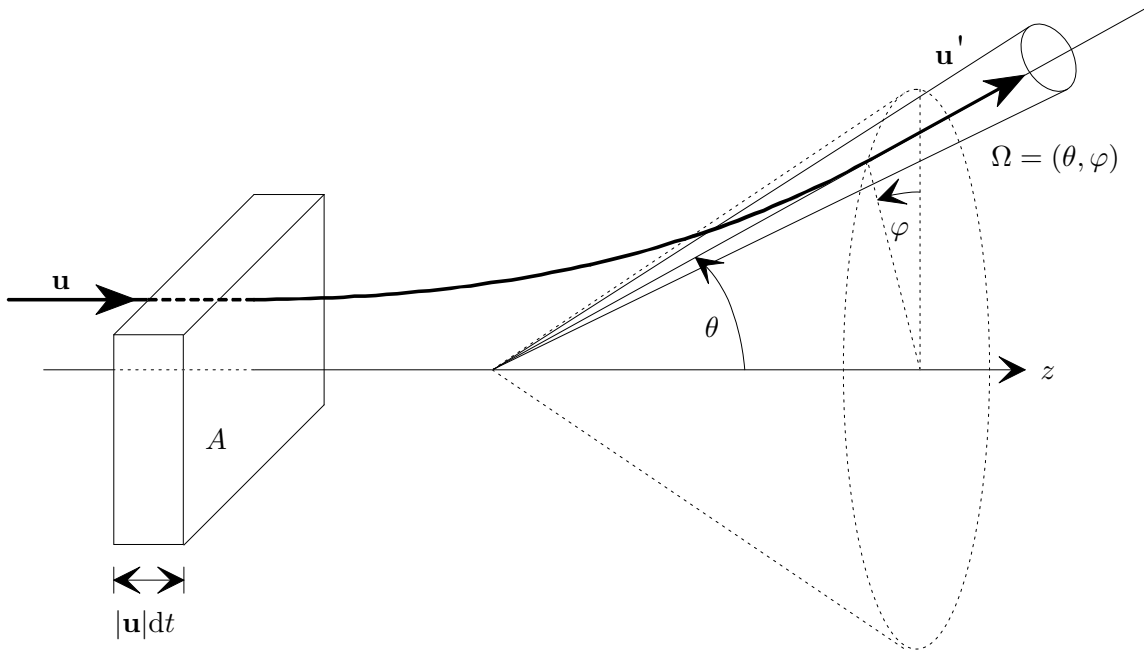


FIG. 6.2 – Phénomène de diffusion dans le centre de masse. La surface A est définie comme étant perpendiculaire à \mathbf{u} , et l'angle solide est donné par $\Omega = (\theta, \varphi)$.

Si la vitesse incidente \mathbf{u} est fixée et définit l'axe z , la vitesse après diffusion $\mathbf{u}' = (|\mathbf{u}'|, \theta, \varphi) = (|\mathbf{u}'|, \Omega)$ est représenté en coordonnées polaires par rapport à cet axe. Comme $|\mathbf{u}'| = |\mathbf{u}|$ est fixée, la vitesse finale \mathbf{u}' est déterminée par l'angle solide $\Omega = (\theta, \varphi)$ uniquement, qui dépend du potentiel d'interaction. L'information sur le processus de diffusion est contenu dans le concept de *section efficace* $\sigma(\Omega)$ définie comme suit. Imaginons un flux de

particules incidentes I de vitesse \mathbf{u} , alors

$$\begin{aligned} I &= \begin{cases} \text{nombre de particules traversant une unité de surface} \\ \text{perpendiculaire à } \mathbf{u} \text{ par unité de temps} \end{cases} \\ &= n(\mathbf{u}) \frac{A |\mathbf{u}| dt}{A dt} \\ &= n(\mathbf{u}) |\mathbf{u}|, \end{aligned} \quad (6.17)$$

avec $n(\mathbf{u})$ le nombre de particules par unité de volume qui sont de vitesse \mathbf{u} . La *section efficace* $\sigma(\Omega, |\mathbf{u}|)$ est alors définie par la relation

$$I \sigma(\Omega, |\mathbf{u}|) d\Omega = \begin{cases} \text{nombre de particules diffusées dans l'élément d'angle solide } d\Omega \\ \text{autour de } \Omega \text{ par unité de temps, quand le flux incident est } I. \end{cases} \quad (6.18)$$

$\sigma(\Omega, |\mathbf{u}|)$ doit être calculée de cas en cas à partir de la dynamique régie par le potentiel V . Nous admettrons $\sigma(\Omega, |\mathbf{u}|)$ connue. À cause de la symétrie sphérique du potentiel V , $\sigma = \sigma(\theta, |\mathbf{u}|)$ ne dépend pas de l'angle φ .

6.3.3 Bilan des collisions et équation de Boltzmann

Pour évaluer $\left. \frac{\partial}{\partial t} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \right|_{\text{collision}}$ on fait un bilan dans l'espace des vitesses de la variation du nombre de particules de vitesse donnée \mathbf{v} suite aux collisions. Selon l'hypothèse (ii) de la page 123, ces collisions ont lieu dans un petit élément de volume $\Delta(\mathbf{r})$ centré en \mathbf{r} . Cet élément de volume est petit vis-à-vis du volume total du gaz, mais contient suffisamment de particules pour pouvoir décrire les collisions en terme de flux et de section efficace. Le point \mathbf{r} est maintenu fixe dans la discussion qui suit.

Plus précisément, on se donne un élément de volume $\Delta(\mathbf{v})$ centré en \mathbf{v} dans l'espace des vitesses et on écrit

$$\left. \frac{\partial}{\partial t} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \right|_{\text{collision}} = C_g - C_p, \quad (6.19)$$

avec C_p le terme de perte

$$C_p \Delta(\mathbf{r}) \Delta(\mathbf{v}) dt = \begin{cases} \text{nombre de collisions survenant entre } t \text{ et } t + dt \text{ où une particule} \\ \text{dans } \Delta(\mathbf{r}) \text{ de vitesse } \mathbf{v} \text{ acquiert une vitesse finale } \notin \Delta(\mathbf{v}) \end{cases} \quad (6.20)$$

et C_g le terme de gain

$$C_g \Delta(\mathbf{r}) \Delta(\mathbf{v}) dt = \begin{cases} \text{nombre de collisions survenant entre } t \text{ et } t + dt \text{ où une particule de} \\ \text{vitesse quelconque } \mathbf{v}' \text{ dans } \Delta(\mathbf{r}) \text{ acquiert une vitesse finale } \in \Delta(\mathbf{v}). \end{cases} \quad (6.21)$$

Terme de perte

Estimons tout d'abord le terme de perte qui est le plus simple. On peut penser que les particules de vitesse \mathbf{v}_1 forment un flux incident qui est diffusé par les particules cibles de vitesse \mathbf{v} et raisonner dans le référentiel du centre de masse. Étant donné que $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t) \Delta(\mathbf{v}_1)$ est le nombre de particules par unité de volume qui ont la vitesse dans $\Delta(\mathbf{v}_1)$, selon l'analyse

de la section 6.3.2 le flux incident de particules de vitesse \mathbf{v}_1 entrant en collision avec une particule de vitesse \mathbf{v} dans $\Delta(\mathbf{r})$ est

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t) \Delta(\mathbf{v}_1) |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1|. \quad (6.22)$$

Le nombre de particules diffusées par unité de temps hors de $\Delta(\mathbf{v})$ lors de telles collisions est

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t) \Delta(\mathbf{v}_1) |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| \sigma(\Omega, |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1|). \quad (6.23)$$

Le nombre total de particules diffusées par unité de temps hors de $\Delta(\mathbf{v})$ s'obtient en multipliant (6.23) par le nombre de particules cibles dans $\Delta(\mathbf{r}) \Delta(\mathbf{v})$, soit $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \Delta(\mathbf{r}) \Delta(\mathbf{v})$, et en sommant sur tous les vitesses initiales \mathbf{v}_1 et angles de diffusion Ω . En considérant les éléments $\Delta(\mathbf{r})$, $\Delta(\mathbf{v}_1)$ et $\Delta(\mathbf{v})$ comme des infinitésimaux dans cette sommation, on obtient

$$C_p d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{v} = \int d\Omega \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{v}_1 f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{v} |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| \sigma(\Omega, |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1|), \quad (6.24)$$

et donc finalement

$$C_p = \int d\Omega \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{v}_1 |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| \sigma(\Omega, |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1|) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t). \quad (6.25)$$

Dans cette dérivation, on a mis en jeu l'hypothèse du chaos moléculaire : en place du produit des densités dans (6.25) devrait figurer la distribution de paires $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, \mathbf{v}_1, t)$.

Terme de gain

On s'intéresse à toutes les collisions $(\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1) \rightarrow (\mathbf{v}, \mathbf{v}_1)$ dans $\Delta(\mathbf{r})$ de vitesses initiales quelconques \mathbf{v}' , \mathbf{v}'_1 telles que la vitesse finale d'une des particules soit $\mathbf{v} \in \Delta(\mathbf{v})$. Par un raisonnement analogue à celui fait pour le terme de perte, le nombre de telles collisions dans $\Delta(\mathbf{r})$ par unité de temps avec $\mathbf{v}' \in \Delta(\mathbf{v}')$, $\mathbf{v}'_1 \in \Delta(\mathbf{v}'_1)$ et donnant lieu à une diffusion dans l'élément d'angle $d\Omega$ est

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_1, t) \Delta(\mathbf{r}) \Delta(\mathbf{v}') \Delta(\mathbf{v}'_1) |\mathbf{v}' - \mathbf{v}'_1| \sigma(\Omega, |\mathbf{v}' - \mathbf{v}'_1|) d\Omega. \quad (6.26)$$

Il faut sommer sur toutes ces collisions avec la contrainte que $\mathbf{v} \in \Delta(\mathbf{v})$. Cela donne

$$C_g \Delta(\mathbf{v}) = \int d\Omega \int_{\mathbf{v}[\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1] \in \Delta(\mathbf{v})} d^3\mathbf{v}' d^3\mathbf{v}'_1 f(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_1, t) |\mathbf{v}' - \mathbf{v}'_1| \sigma(\Omega, |\mathbf{v}' - \mathbf{v}'_1|), \quad (6.27)$$

où la vitesse finale $\mathbf{v}[\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1]$ doit être considérée comme une fonction des vitesses initiales \mathbf{v}' et \mathbf{v}'_1 . La contrainte $\mathbf{v}[\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1] \in \Delta(\mathbf{v})$ signifie qu'il faut restreindre l'intégration aux configurations des vitesses initiales \mathbf{v}' , \mathbf{v}'_1 qui produisent une vitesse finale dans $\Delta(\mathbf{v})$.

Changeons de variables d'intégration en prenant \mathbf{v}' et \mathbf{v}'_1 comme fonction de \mathbf{v} et \mathbf{v}_1 . Remarquons que pour Ω fixé, le jacobien de la transformation est égal à $\mathbb{1}$. En effet, puisque le changement de coordonnées au référentiel du centre de masse est canonique, on a

$$d^3\mathbf{v} d^3\mathbf{v}_1 = d^3\mathbf{V} d^3\mathbf{u}, \quad (6.28)$$

$$d^3\mathbf{v}' d^3\mathbf{v}'_1 = d^3\mathbf{V}' d^3\mathbf{u}'. \quad (6.29)$$

Or $\mathbf{V} = \mathbf{V}'$ implique $d^3\mathbf{V} = d^3\mathbf{V}'$. De plus puisque $|\mathbf{u}| = |\mathbf{u}'|$, la transformation $\mathbf{u} \rightarrow \mathbf{u}'$ est une rotation qui laisse le jacobien invariant, à savoir $d^3\mathbf{u} = d^3\mathbf{u}'$ d'où le résultat $d^3\mathbf{v} d^3\mathbf{v}_1 = d^3\mathbf{v}' d^3\mathbf{v}'_1$. Ainsi, avec $|\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| = |\mathbf{v}' - \mathbf{v}'_1|$ l'équation (6.27) devient

$$C_g \Delta(\mathbf{v}) = \int d\Omega \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{v}_1 \int_{\Delta(\mathbf{v})} d^3\mathbf{v} |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| \sigma(\Omega, |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1|) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_1, t), \quad (6.30)$$

d'où finalement, en prenant $\Delta(\mathbf{v})$ infinitésimal

$$C_g = \int d\Omega \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{v}_1 |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| \sigma(\Omega, |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1|) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_1, t). \quad (6.31)$$

En insérant (6.31) et (6.25) dans (6.9) on obtient l'équation de Boltzmann

$$\boxed{\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) + \frac{\mathbf{F}(\mathbf{r})}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \\ & = \int d\Omega \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{v}_1 |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| \sigma(\Omega, |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1|) (f(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_1, t) - f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t)). \end{aligned}} \quad (6.32)$$

Dans cette écriture traditionnelle, on note simplement les arguments du terme de gain \mathbf{v}' et \mathbf{v}'_1 . Il ne faut pas oublier que ces vitesses sont à déterminer en fonction de \mathbf{v} et \mathbf{v}_1 . En fait, dans le processus de diffusion $(\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1) \rightarrow (\mathbf{v}, \mathbf{v}_1)$, \mathbf{v}' et \mathbf{v}'_1 sont entièrement déterminées par la donnée de \mathbf{v} , \mathbf{v}_1 et Ω en utilisant les lois de conservation (6.15) et (6.16). En effet, \mathbf{v} , \mathbf{v}_1 fixent \mathbf{V} et \mathbf{u} , $\mathbf{V}' = \mathbf{V}$ et \mathbf{u}' est déterminé par Ω (puisque $|\mathbf{u}| = |\mathbf{u}'|$), d'où l'affirmation. Nous ne donnons pas ici de formules explicites pour cette dépendance.

On appelle le membre de droite de l'équation de Boltzmann (6.32) le *terme de collision*

$$I_f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \int d\Omega \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{v}_1 |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| \sigma(\Omega, |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1|) \times \\ \times (f(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_1, t) - f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t)). \quad (6.33)$$

Pour mettre en lumière le bilan des vitesses, on peut écrire le terme de collision sous la forme

$$I_f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{v}_1 \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{v}' \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{v}'_1 \mathcal{W}(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1 | \mathbf{v}', \mathbf{v}'_1) \times \\ \times (f(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_1, t) - f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t)), \quad (6.34)$$

avec

$$\mathcal{W}(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1 | \mathbf{v}', \mathbf{v}'_1) = \sigma \left(\arccos \left(\frac{\mathbf{u} \cdot \mathbf{u}'}{|\mathbf{u}| |\mathbf{u}'|} \right), |\mathbf{u}| \right) \delta(\mathbf{V} - \mathbf{V}') \delta \left(\frac{|\mathbf{u}|^2 - |\mathbf{u}'|^2}{2} \right) \quad (6.35)$$

les *taux de transition* entre deux états de vitesse $(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1)$ et $(\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1)$. Bien entendu $\mathbf{V} = \mathbf{v} + \mathbf{v}_1 = \mathbf{V}' = \mathbf{v}' + \mathbf{v}'_1$ est la vitesse du centre de masse, $\mathbf{u} = \mathbf{v} - \mathbf{v}_1$, $\mathbf{u}' = \mathbf{v}' - \mathbf{v}'_1$ sont les vitesses relatives. Les facteurs de Dirac manifestent les lois de conservation $\mathbf{V} = \mathbf{V}'$ et $|\mathbf{u}| = |\mathbf{u}'|$, et $\theta = \arccos \left(\frac{\mathbf{u} \cdot \mathbf{u}'}{|\mathbf{u}| |\mathbf{u}'|} \right)$ est l'angle de diffusion. L'égalité entre le terme de collision (6.32) et (6.34) se voit si on fait le changement de variables $(\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1) \rightarrow (\mathbf{V}', \mathbf{u}')$ dans l'intégrale (6.34), qui est de jacobien 1, avec

$$d^3\mathbf{v}' d^3\mathbf{v}'_1 = d^3\mathbf{V}' d^3\mathbf{u}' = d^3\mathbf{V}' |\mathbf{u}'|^2 d|\mathbf{u}'| d\Omega = d^3\mathbf{V}' |\mathbf{u}'| d \left(\frac{|\mathbf{u}'|^2}{2} \right) d\Omega. \quad (6.36)$$

Cette formulation faisant intervenir les taux de transition a l'avantage de permettre de mettre en évidence les symétries. En observant (6.35), on en conclut les symétries évidentes

$$\mathcal{W}(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1 | \mathbf{v}', \mathbf{v}'_1) = \mathcal{W}(\mathbf{v}_1, \mathbf{v} | \mathbf{v}'_1, \mathbf{v}') = \mathcal{W}(\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1 | \mathbf{v}, \mathbf{v}_1). \quad (6.37)$$

Bien qu'on puisse formuler le terme de collision à l'aide de taux de transition, la situation diffère profondément de celle de l'équation maîtresse par le fait que $I_f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ dépend quadratiquement de la distribution f et non linéairement comme dans le terme I_P de l'équation de Kramers (3.65). Cette non linéarité (qui suit de l'hypothèse du chaos moléculaire) est la manifestation du fait que nous traitons un système isolé de N particules en interaction mutuelles au lieu d'une seule particule dans un environnement donné.

6.4 Système homogène

6.4.1 La distribution de Maxwell

L'équation de Boltzmann (6.32) est intégrro-différentielle partielle non-linéaire, et sa résolution n'est pas élémentaire. Considérons la situation la plus simple où la force extérieure est nulle $\mathbf{F} = 0$, et la distribution spatiale est homogène $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = f(\mathbf{v}, t)$, dans l'espace infini. L'équation (6.32) se réduit alors à

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} f(\mathbf{v}, t) &= \int d\Omega \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{v}_1 |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| \sigma(\Omega, |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1|) (f(\mathbf{v}', t) f(\mathbf{v}'_1, t) - f(\mathbf{v}, t) f(\mathbf{v}_1, t)) \\ &= I_f(\mathbf{v}, t). \end{aligned} \quad (6.38)$$

La première question est l'existence d'une distribution des vitesses stationnaire $f(\mathbf{v})$. Il est clair que $f(\mathbf{v})$ est stationnaire si

$$f(\mathbf{v})f(\mathbf{v}_1) = f(\mathbf{v}')f(\mathbf{v}'_1), \quad (6.39)$$

ou de façon équivalente si

$$\ln(f(\mathbf{v})) + \ln(f(\mathbf{v}_1)) = \ln(f(\mathbf{v}')) + \ln(f(\mathbf{v}'_1)). \quad (6.40)$$

Il s'agit donc de déterminer la classe des distributions $f(\mathbf{v})$ qui satisfont (6.40) en se souvenant que $(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1)$ et $(\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1)$ sont les vitesses initiales et finales d'une collision. En conséquence des lois de conservation (6.12) et (6.13), il est évident que la fonction

$$\ln(f(\mathbf{v})) = a + \mathbf{b} \cdot \mathbf{v} + c|\mathbf{v}|^2, \quad (6.41)$$

où a , \mathbf{b} et c sont 5 constantes, vérifie (6.40). On peut montrer que c'est en fait la solution générale (on peut avancer l'argument que s'il y avait un terme additionnel indépendant des précédents dans (6.41), cela donnerait lors de la collision une loi de conservation supplémentaire à (6.12) et (6.13). Cette loi additionnelle fixerait à l'avance les angles de diffusion Ω , indépendamment du potentiel d'interaction, ce qui est physiquement absurde). Avec une autre paramétrisation on peut réécrire (6.41) sous la forme

$$f(\mathbf{v}) = A e^{-B(\mathbf{v}-\mathbf{v}_0)^2}, \quad (6.42)$$

où A , B et \mathbf{v}_0 sont 5 nouvelles constantes à déterminer. A est fixée par la normalisation de $f(\mathbf{v})$, \mathbf{v}_0 par la vitesse moyenne et B par les fluctuations de la vitesse; \mathbf{v}_0 représente

une translation uniforme de tout le fluide et par changement de référentiel, on peut donc prendre $\mathbf{v}_0 = 0$ sans restriction. Introduisant le paramètre T relié aux fluctuations de la vitesse par

$$\frac{m}{2} \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{v} |\mathbf{v}|^2 f(\mathbf{v}) = \frac{3}{2} \rho k_B T, \quad (6.43)$$

où ρ est la densité du gaz, on écrit $f(\mathbf{v})$ sous la forme finale

$$f(\mathbf{v}) = f^{\text{eq}}(\mathbf{v}) = \rho \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2} \frac{m|\mathbf{v}|^2}{k_B T}}. \quad (6.44)$$

C'est la distribution de Maxwell des vitesses relative à une température T . Le point remarquable de ce résultat est que cette distribution ne suit pas du contact avec le réservoir thermique (comme dans la théorie de Langevin), mais découle intrinsèquement de la dynamique des collisions d'un grand nombre de particules entre elles. Le mécanisme d'équilibration thermique est dû aux interactions entre ces particules et non pas à un échange d'énergie avec l'extérieur. La température est alors définie selon (6.43) comme l'énergie cinétique moyenne.

Temps de collision

On peut faire une estimation simple du temps moyen τ entre deux collisions lorsque le système est homogène et à l'équilibre thermique. Le terme de perte $C_p d^3\mathbf{v}$ (6.25) représente le nombre de collisions par unité de volume et de temps qui conduisent une particule à quitter l'élément de volume $d^3\mathbf{v}$. Ainsi le nombre de collisions survenant par unité de temps et de volume au point r est

$$\mathcal{N}(\mathbf{r}, t) = \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{v} \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{v}_1 \int d\Omega \sigma(\Omega, |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}|) |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}| f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t). \quad (6.45)$$

Pour un système homogène de densité ρ à l'équilibre, la distribution f est la maxwellienne (6.44), \mathcal{N} est indépendant de \mathbf{r} et t et on peut donc définir le temps moyen entre deux collisions de paires de particules par

$$\tau = \frac{\rho}{2\mathcal{N}}. \quad (6.46)$$

Pour estimer \mathcal{N} faisons l'hypothèse simplificatrice que l'on peut négliger la dépendance de la vitesse relative $|\mathbf{u}| = |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}|$ dans la section efficace totale $\sigma_{\text{tot}} = \int d\Omega \sigma(\Omega, |u|)$. Ainsi

$$\mathcal{N} = \sigma_{\text{tot}} \rho^2 \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^3 \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{v} \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{v}_1 |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}| \exp\left(-\frac{\beta m v^2}{2}\right) \exp\left(-\frac{\beta m v_1^2}{2}\right). \quad (6.47)$$

Pour effectuer les intégrales on passe aux variables de centre de masse (6.11) avec $d^3\mathbf{v} d^3\mathbf{v}_1 = d^3\mathbf{V} d^3\mathbf{u}$ et $v^2 + v_1^2 = 2V^2 + u^2/2$:

$$\mathcal{N} = \sigma_{\text{tot}} \rho^2 \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^3 \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{V} e^{-\beta m V^2} \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{u} u \exp\left(-\frac{\beta m u^2}{4}\right). \quad (6.48)$$

La première intégrale vaut $(\pi/\beta m)^{3/2}$, et la seconde après le changement de variable $\beta m u^2/4 = x$ vaut $(32\pi/(\beta m)^2) \int_0^\infty dx x e^{-x}$. Tous comptes faits,

$$\mathcal{N} = 4\sigma_{\text{tot}} \rho^2 \left(\frac{1}{\pi\beta m} \right)^{1/2}, \quad (6.49)$$

et donc

$$\tau \stackrel{(6.46)}{=} \frac{\rho}{2\mathcal{N}} \stackrel{(6.49)}{=} \frac{1}{8\rho\sigma_{\text{tot}}} \left(\frac{\pi m}{k_B T} \right)^{1/2}. \quad (6.50)$$

En mettant les valeurs typiques des grandeurs pour un gaz dilué on trouve l'ordre de grandeur de $\tau \sim 10^{-10}$ à 10^{-11} [s].

6.4.2 Le théorème "H"

Comme pour les équations maîtresse, il existe une fonctionnelle de l'état qui est monotone sous l'évolution.

Théorème 6.1 (Théorème "H" de Boltzmann) *Supposons qu'il n'existe pas de forces extérieures ($\mathbf{F} = 0$) et que le système soit homogène dans tout l'espace ($\nabla_{\mathbf{r}} f(\mathbf{v}, t) = 0$). Définissons*

$$H(t) = \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{v} f(\mathbf{v}, t) \ln(f(\mathbf{v}, t)), \quad (6.51)$$

alors pour tout $t \geq 0$

$$\frac{d}{dt} H(t) \leq 0. \quad (6.52)$$

Preuve (Théorème "H" de Boltzmann) Pour alléger la notation, on omet dans cette démonstration l'écriture de la variable t de f .

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} H(t) &\stackrel{(6.51)}{=} \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{v} \frac{d}{dt} (f(\mathbf{v}) \ln(f(\mathbf{v}))) \\ &= \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{v} \frac{d}{dt} f(\mathbf{v}) (\ln(f(\mathbf{v})) + 1) \\ &\stackrel{(6.38)}{=} \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{v} I_f(\mathbf{v}, t) (\ln(f(\mathbf{v})) + 1) \end{aligned} \quad (6.53)$$

$$\begin{aligned} &\stackrel{(6.34)}{=} \int_{\mathbb{R}^{3 \times 4}} d^3\mathbf{v} d^3\mathbf{v}_1 d^3\mathbf{v}' d^3\mathbf{v}'_1 \mathcal{W}(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1 | \mathbf{v}', \mathbf{v}'_1) (f(\mathbf{v}') f(\mathbf{v}'_1) - f(\mathbf{v}) f(\mathbf{v}_1)) \times \\ &\hspace{15em} \times (\ln(f(\mathbf{v})) + 1) \end{aligned} \quad (6.54)$$

$$\begin{aligned} &= \int_{\mathbb{R}^{3 \times 4}} d^3\mathbf{v} d^3\mathbf{v}_1 d^3\mathbf{v}' d^3\mathbf{v}'_1 \mathcal{W}(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1 | \mathbf{v}', \mathbf{v}'_1) (f(\mathbf{v}') f(\mathbf{v}'_1) - f(\mathbf{v}) f(\mathbf{v}_1)) \times \\ &\hspace{15em} \times (\ln(f(\mathbf{v}_1)) + 1). \end{aligned} \quad (6.55)$$

La dernière égalité provient du changement de variables muettes $(\mathbf{v}, \mathbf{v}') \leftrightarrow (\mathbf{v}_1, \mathbf{v}'_1)$ en utilisant les symétries (6.37) des taux de transition. En prenant la demi-somme de (6.54) et (6.55) on a

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} H(t) &= \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^{3 \times 4}} d^3\mathbf{v} d^3\mathbf{v}_1 d^3\mathbf{v}' d^3\mathbf{v}'_1 \mathcal{W}(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1 | \mathbf{v}', \mathbf{v}'_1) (f(\mathbf{v}') f(\mathbf{v}'_1) - f(\mathbf{v}) f(\mathbf{v}_1)) \times \\ &\hspace{15em} \times (\ln(f(\mathbf{v}) f(\mathbf{v}_1)) + 2). \end{aligned} \quad (6.56)$$

Dans cette intégrale, on fait le changement de variables $(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1) \rightleftharpoons (\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1)$ et utilise les symétries (6.37) des taux de transition de sorte que

$$\frac{d}{dt}H(t) = -\frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^{3 \times 4}} d^3\mathbf{v} d^3\mathbf{v}_1 d^3\mathbf{v}' d^3\mathbf{v}'_1 \mathcal{W}(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1 | \mathbf{v}', \mathbf{v}'_1) (f(\mathbf{v}') f(\mathbf{v}'_1) - f(\mathbf{v}) f(\mathbf{v}_1)) \times \\ \times (\ln(f(\mathbf{v}') f(\mathbf{v}'_1)) + 2), \quad (6.57)$$

et prend à nouveau la demi-somme de (6.56) et (6.57) pour obtenir

$$\frac{d}{dt}H(t) = -\frac{1}{4} \int_{\mathbb{R}^{3 \times 4}} d^3\mathbf{v} d^3\mathbf{v}_1 d^3\mathbf{v}' d^3\mathbf{v}'_1 \mathcal{W}(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1 | \mathbf{v}', \mathbf{v}'_1) (f(\mathbf{v}') f(\mathbf{v}'_1) - f(\mathbf{v}) f(\mathbf{v}_1)) \times \\ \times (\ln(f(\mathbf{v}') f(\mathbf{v}'_1)) - \ln(f(\mathbf{v}) f(\mathbf{v}_1))). \quad (6.58)$$

Étant donné que $\mathcal{W}(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1 | \mathbf{v}', \mathbf{v}'_1) \geq 0$, cette dernière expression est négative suite à l'inégalité $(x - y)(\ln(x) - \ln(y)) \geq 0$, ainsi $\frac{d}{dt}H(t) \leq 0$, ce qui achève la preuve. ■

Sous des conditions appropriées, on obtient comme corollaire (comme pour les équations maîtresses) que $f(\mathbf{v}, t)$ évolue vers l'équilibre. Précisément, si la distribution initiale $f_0(\mathbf{v}) = f(\mathbf{v}, t = 0)$ a une énergie cinétique finie

$$\int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{v} |\mathbf{v}|^2 f_0(\mathbf{v}) < \infty \quad (6.59)$$

et si $\sigma(\Omega, |\mathbf{u}|) > 0$, alors

$$\lim_{t \rightarrow \infty} f(\mathbf{v}, t) = f^e(\mathbf{v}). \quad (6.60)$$

6.5 Système inhomogène

6.5.1 Lois de conservation locales

La puissance de l'équation de Boltzmann se révèle pleinement lorsqu'on l'applique à la description locale d'un fluide non homogène. La première observation concerne les grandeurs conservées. Puisque chaque collision conserve le nombre de particules, l'impulsion et l'énergie cinétiques des particules en jeu, il doit y avoir des lois de conservation correspondantes au niveau hydrodynamique pour la densité volumique, la densité d'impulsion, etc. On appelle *invariant de collision* au point \mathbf{r} toute fonction $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ telle que

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{v}) + \chi(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1) = \chi(\mathbf{r}, \mathbf{v}') + \chi(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_1), \quad (6.61)$$

où $(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1)$ et $(\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1)$ sont les vitesses initiales et finales d'une collision.

Un invariant de collision satisfait à

$$\int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{v} \chi(\mathbf{r}, \mathbf{v}) I_f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = 0, \quad (6.62)$$

où $I_f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ est le terme de collision (6.34). La démonstration de (6.62) s'effectue comme celle du théorème "H". On fait les changements de variables $\mathbf{v} \rightleftharpoons \mathbf{v}_1$ puis $\mathbf{v} \rightleftharpoons \mathbf{v}'$, $\mathbf{v}_1 \rightleftharpoons \mathbf{v}'_1$,

puis $\mathbf{v} \leftrightarrow \mathbf{v}'_1$, $\mathbf{v}_1 \leftrightarrow \mathbf{v}'$ et on utilise les symétries de $\mathcal{W}(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1 | \mathbf{v}', \mathbf{v}'_1)$. En additionnant les 4 formes de (6.62) ainsi obtenues, il vient

$$\int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{v} \chi(\mathbf{r}, \mathbf{v}) I_f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \frac{1}{4} \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{v} \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{v}_1 \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{v}' \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{v}'_1 \mathcal{W}(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1 | \mathbf{v}', \mathbf{v}'_1) \times \\ \times (f(\mathbf{v}')f(\mathbf{v}'_1) - f(\mathbf{v})f(\mathbf{v}_1)) (\chi(\mathbf{v}) + \chi(\mathbf{v}_1) - \chi(\mathbf{v}') - \chi(\mathbf{v}'_1)) = 0, \quad (6.63)$$

ce qui établit (6.62).

Multipliant l'équation de Boltzmann par $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{v})$, intégrant sur \mathbf{v} et utilisant (6.61) on obtient

$$\int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{v} \chi(\mathbf{r}, \mathbf{v}) \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \frac{1}{m} \mathbf{F}(\mathbf{r}) \cdot \nabla_{\mathbf{v}} \right) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = 0. \quad (6.64)$$

Comme illustration, dérivons de là la loi de conservation de la masse qui correspond au choix de $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = m$ dans (6.64) qui se réduit alors à

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, t) + \nabla_{\mathbf{r}} \cdot (\rho(\mathbf{r}, t) \mathbf{u}(\mathbf{r}, t)) = 0 \quad (6.65)$$

si on définit la densité de masse par

$$\rho(\mathbf{r}, t) = m \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{v} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \quad (6.66)$$

et le champ de vitesse par

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = \frac{m}{\rho(\mathbf{r}, t)} \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{v} \mathbf{v} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t). \quad (6.67)$$

(6.65) est précisément l'équation de continuité exprimant la conservation locale de la masse. On déduit les autres lois de conservation avec des choix appropriés de la densité d'impulsion et d'énergie cinétique.

6.5.2 Entropie et production d'entropie

La théorie de Boltzmann permet de donner une définition de l'entropie hors équilibre et de son évolution. Supposons qu'il n'y ait pas de forces extérieures ($\mathbf{F} = 0$). On identifie alors la *densité d'entropie* au point \mathbf{r} à

$$S(\mathbf{r}, t) = -k_B \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{v} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \ln(f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)). \quad (6.68)$$

Utilisant l'équation de Boltzmann (6.32), on obtient

$$\frac{\partial}{\partial t} S(\mathbf{r}, t) \stackrel{(6.68)}{=} -k_B \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{v} \frac{\partial}{\partial t} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) (\ln(f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)) + 1) \\ \stackrel{(6.32)}{=} k_B \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{v} (\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)) (\ln(f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)) + 1) \\ - k_B \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{v} I_f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) (\ln(f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)) + 1). \quad (6.69)$$

Introduisons le *courant d'entropie*

$$\mathbf{j}_s(\mathbf{r}, t) = -k_B \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{v} \mathbf{v} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \ln(f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)), \quad (6.70)$$

On remarque alors que la divergence de $\mathbf{j}_s(\mathbf{r}, t)$ est

$$\begin{aligned}\nabla_{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{j}_s(\mathbf{r}, t) &= -k_B \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{v} \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} (f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \ln(f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t))) \\ &= -k_B \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{v} (\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)) (\ln(f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) + 1)).\end{aligned}\quad (6.71)$$

Définissons encore le terme de *production d'entropie* par

$$\sigma_s(\mathbf{r}, t) = -k_B \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{v} I_f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) (\ln(f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) + 1)).\quad (6.72)$$

$\sigma_s(\mathbf{r}, t)$ est identique (au facteur $-k_B$ près) à l'expression (6.53) avec la seule différence que (6.72) est local au point \mathbf{r} . Toutes les manipulations qui passent de (6.53) à (6.58) peuvent être reproduites identiquement en ajoutant l'argument \mathbf{r} à $I_f(\mathbf{v}, t)$ et $f(\mathbf{v}, t)$, et on en conclut que $\sigma_s(\mathbf{r}, t) \geq 0$. En introduisant (6.72) et (6.71) dans (6.69) on obtient

$$\frac{\partial}{\partial t} S(\mathbf{r}, t) + \nabla \cdot \mathbf{j}_s(\mathbf{r}, t) = \sigma_s(\mathbf{r}, t) \geq 0.\quad (6.73)$$

Cette dernière équation est bien identique au bilan d'entropie obtenu en thermodynamique des processus irréversibles (équation de continuité d'entropie), si on interprète $\mathbf{j}_s(\mathbf{r}, t)$ comme le courant d'entropie et $\sigma_s(\mathbf{r}, t)$ comme la production d'entropie. Cette production d'entropie est due aux collisions comme le montre la définition (6.72), et elle est toujours positive.

Pour le système total qui est isolé et n'échange donc pas d'entropie avec l'extérieur, l'entropie totale $S(t) = \int_{\Lambda} d^3\mathbf{r} S(\mathbf{r}, t)$ obéit au second principe de la thermodynamique

$$\frac{d}{dt} S(t) \stackrel{(6.73)}{=} \int_{\Lambda} d^3\mathbf{r} \sigma_s(\mathbf{r}, t) \geq 0.\quad (6.74)$$

Les mêmes remarques faites dans la section 4.4 s'imposent ici aussi. Il ne s'agit en aucune façon d'une démonstration du second principe à partir des lois de la mécanique microscopique puisque nous utilisons ici la dynamique de Boltzmann sujette à l'hypothèse du chaos moléculaire. Nous obtenons cependant dans ce cadre un modèle qui présente toutes les caractéristiques de la thermodynamique des processus irréversibles.

6.5.3 L'équilibre local et l'approximation du temps de relaxation

Lorsque le système est inhomogène, on observe que la distribution de la forme (6.42)

$$f^{\text{loc}}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = A(\mathbf{r}, t) e^{-B(\mathbf{r}, t)(\mathbf{v} - \mathbf{v}_0(\mathbf{r}, t))^2}\quad (6.75)$$

annule encore le terme de collision (6.34). La démonstration est la même que (6.39) à (6.41), où maintenant les constantes dépendent de \mathbf{r} et t . On peut à nouveau écrire (6.75) sous la forme

$$f^{\text{loc}}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \rho(\mathbf{r}, t) \left(\frac{m}{2\pi k_B T(\mathbf{r}, t)} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{1}{2} \frac{m (\mathbf{v} - \mathbf{v}_0(\mathbf{r}, t))^2}{k_B T(\mathbf{r}, t)} \right],\quad (6.76)$$

définissant ainsi un champ de vitesse local $\mathbf{v}_0(\mathbf{r}, t)$ et une température locale $T(\mathbf{r}, t)$.

Si le système est soumis à des conditions extérieures qui imposent par exemple un gradient permanent de densité ou de température, on peut construire une solution approchée de l'équation de Boltzmann de la forme (6.76) où la dépendance en \mathbf{r} et t n'intervient que par l'entremise de $\rho(\mathbf{r}, t)$, $\mathbf{v}_0(\mathbf{r}, t)$ et $T(\mathbf{r}, t)$. En particulier, en régime stationnaire on aura aussi un modèle d'état hors équilibre correspondant à une situation de transport. Localement, chaque partie du système a une distribution d'équilibre de densité $\rho(\mathbf{r})$ et de température $T(\mathbf{r})$. Néanmoins on peut avoir dans un tel état des phénomènes de transport de masse ou de chaleur puisque $\nabla\rho(\mathbf{r})$ et $\nabla T(\mathbf{r})$ sont non nuls.

On considère que lorsque la distribution hors équilibre $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ diffère peu de la distribution d'équilibre local $f^{\text{loc}}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$, le premier effet du terme de collision est de la faire relaxer vers cette dernière dans un temps τ beaucoup plus court que l'échelle de variation des grandeurs thermodynamiques locales. Une estimation de ce temps a été donnée par l'Eq. (6.50)². On écrit dans ces conditions

$$\frac{\partial}{\partial t} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = - \frac{f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) - f^{\text{loc}}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\tau} \quad (6.77)$$

où le membre de droite est l'approximation du temps de relaxation de l'opérateur de collision.

Conduction thermique dans un gaz

Nous illustrons l'usage de cette équation approchée par le calcul de la conductivité thermique κ d'un gaz. Celle-ci est définie par la loi de Fourier

$$\mathbf{j}_Q = -\kappa \nabla T \quad (6.78)$$

qui relie le courant de chaleur \mathbf{j}_Q au gradient de température. Le problème se formule comme suit. On considère un gaz homogène dans les directions x, y soumis à un gradient de température $\alpha = dT(z)/dz$ constant dans la direction z de telle sorte que la température au point $\mathbf{r} = (x, y, z)$ est $T(z) = T + \alpha z$. Le gaz est décrit par l'équation de Boltzmann dans l'approximation du temps de relaxation, dont on va chercher une solution stationnaire. La distribution d'équilibre local dépend des densités et températures inhomogènes $\rho(z)$ et $T(z)$ respectivement :

$$f^{\text{loc}}(z, \mathbf{v}) \equiv \rho(z) \left(\frac{m}{2\pi k_B T(z)} \right)^{3/2} \exp \left(- \frac{m|\mathbf{v}|^2}{2k_B T(z)} \right). \quad (6.79)$$

On suppose que la pression du gaz est uniforme et est donnée en chaque point par l'équation des gaz parfaits

$$P = \rho(z) k_B T(z). \quad (6.80)$$

On cherche alors une solution stationnaire de (6.77) au premier ordre en α de la forme

$$f(z, \mathbf{v}) = f^{\text{loc}}(z, \mathbf{v})(1 + \alpha g(\mathbf{v})) \quad (6.81)$$

²Une étude plus précise des temps de relaxation implique l'analyse de l'équation de Boltzmann linéarisée autour de la distribution d'équilibre et des ses valeurs propres (voir [RL, Wa]) ; les prédictions en ordre de grandeur sont les mêmes.

où $\alpha g(\mathbf{v})$ est la déviation à la distribution maxwellienne locale due au gradient de température à l'ordre linéaire en α ($g(\mathbf{v})$ est indépendant de z à cet ordre). En développant $\rho(z) = \frac{P}{k_B(T+\alpha z)}$ et

$$f^{\text{loc}}(z, \mathbf{v}) = \rho(z) \left(\frac{m}{2\pi k_B(T + \alpha z)} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{m|\mathbf{v}|^2}{2k_B(T + \alpha z)} \right) \quad (6.82)$$

on trouve au premier ordre en α

$$f^{\text{loc}}(z, \mathbf{v}) = f^{\text{eq}}(\mathbf{v}) \left[1 + \frac{\alpha z}{T} \left(\frac{m|\mathbf{v}|^2}{2k_B T} - \frac{5}{2} \right) \right], \quad (6.83)$$

où $f^{\text{eq}}(\mathbf{v})$ est la distribution d'équilibre homogène (6.44) avec densité $\rho = \rho(z = 0)$. On forme ensuite la distribution (6.81) toujours au premier ordre en α

$$f(z, \mathbf{v}) = f^{\text{eq}}(\mathbf{v}) \left[1 + \frac{\alpha z}{T} \left(\frac{m|\mathbf{v}|^2}{2k_B T} - \frac{5}{2} \right) + \alpha g(\mathbf{v}) \right], \quad (6.84)$$

ce qui conduit à

$$\begin{aligned} \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) &= v_z \frac{\partial}{\partial z} f(z, \mathbf{v}) = f^{\text{eq}}(\mathbf{v}) \frac{\alpha v_z}{T} \left(\frac{m|\mathbf{v}|^2}{2k_B T} - \frac{5}{2} \right), \\ f(z, \mathbf{v}) - f^{\text{loc}}(z, \mathbf{v}) &= \alpha f^{\text{eq}}(\mathbf{v}) g(\mathbf{v}). \end{aligned} \quad (6.85)$$

En introduisant (6.85) dans l'équation stationnaire (6.77) on détermine finalement

$$g(\mathbf{v}) = \frac{\tau v_z}{T} \left(\frac{5}{2} - \frac{m|\mathbf{v}|^2}{2k_B T} \right). \quad (6.86)$$

Le courant de chaleur est défini comme le transport d'énergie cinétique dans la direction z moyenné par la distribution stationnaire (6.81) :

$$\begin{aligned} j_Q &= \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{v} [f^{\text{loc}}(z, \mathbf{v})(1 + \alpha g(\mathbf{v}))] v_z \frac{m|\mathbf{v}|^2}{2} \\ &= \alpha \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{v} f^{\text{loc}}(z, \mathbf{v}) g(\mathbf{v}) v_z \frac{m|\mathbf{v}|^2}{2} \\ &= \alpha \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{v} f^{\text{eq}}(\mathbf{v}) g(\mathbf{v}) v_z \frac{m|\mathbf{v}|^2}{2}. \end{aligned} \quad (6.87)$$

La deuxième égalité résulte du fait que seul contribue le terme proportionnel à α puisque $f^{\text{loc}}(z, \mathbf{v})$ est de symétrie sphérique en \mathbf{v} , et dans la troisième on peut remplacer $f^{\text{loc}}(z, \mathbf{v})$ par $f^{\text{eq}}(\mathbf{v})$ au premier ordre en α . En substituant l'expression (6.86) on trouve avec le changement de variable $\sqrt{m/2k_B T} v = u$, $v = |\mathbf{v}|$:

$$j_Q = -c \frac{\tau \rho k_B^2 T}{m} \alpha, \quad (6.88)$$

où la constante c se calcule en coordonnées sphériques

$$\begin{aligned} c &= \frac{2}{\sqrt{\pi^3}} \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{u} e^{-u^2} u^2 \left(u^2 - \frac{5}{2} \right) u_z^2 \\ &= \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \left(\int_0^\infty du u^8 e^{-u^2} - \frac{5}{2} \int_0^\infty du u^6 e^{-u^2} \right) \\ &= \frac{35}{4} - \frac{25}{4} \\ &= \frac{5}{2}. \end{aligned} \quad (6.89)$$

Finalement on peut utiliser le résultat (6.50) pour le temps de relaxation, d'où la formule

$$\kappa = \frac{5}{16\sigma_{\text{tot}}} \left(\frac{\pi k_B^3 T}{m} \right)^{1/2} \quad (6.90)$$

qui exprime le coefficient de transport κ en terme de la section efficace de collision.

Chapitre 7

Théorie de la réponse linéaire

Ce chapitre a pour but d'étudier comment réagit un système à de faibles perturbations. La théorie développée est dite linéaire dans le sens que l'on ne retient l'effet de la perturbation sur le système qu'à l'ordre linéaire. Le fait que les observables du système possèdent un développement en puissances du paramètre de couplage de la perturbation n'est pas évident et nécessite une preuve qu'il n'est pas toujours aisé d'apporter. Nous le tiendrons pour acquis, au moins pour le premier ordre. Nous exposons la théorie dans le cas quantique. Il existe une version classique tout-à-fait analogue.

7.1 Réponse à des champs extérieurs

Une façon habituelle d'étudier un système est d'examiner son comportement en présence de champs extérieurs. Avant de définir précisément le formalisme de la théorie de la réponse linéaire, présentons deux applications illustratives de cette théorie.

Exemple 1 (Spins sur réseau) Soit un système Σ comprenant N spins sur un réseau Λ en absence de champ magnétique extérieur. L'énergie totale du système est alors décrite par un hamiltonien¹

$$H_0 = - \sum_{i < j \in \Lambda}^N J_{ij} \boldsymbol{\sigma}_i \cdot \boldsymbol{\sigma}_j + H_R. \quad (7.1)$$

La première partie est l'hamiltonien de Heisenberg avec $J_{ij} > 0$ les constantes de couplage entre les spins i et j et

$$\boldsymbol{\sigma}_i = (\sigma_{ix}, \sigma_{iy}, \sigma_{iz}) = \left\{ \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix}, \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \right\} \quad (7.2)$$

les matrices de Pauli (au facteur $\frac{\hbar}{2}$ près) décrivant le spin au site i . H_R représente l'énergie des autres degrés de liberté du système ainsi que leur interaction avec les spins.

On s'intéresse à l'aimantation totale, c'est-à-dire à la valeur moyenne de

$$\mathbf{M} = \sum_{i=1}^N \boldsymbol{\sigma}_i. \quad (7.3)$$

¹L'indice dans H_0 signifie l'absence de champ extérieur.

L'équilibre thermique du système est caractérisé par la matrice densité d'équilibre de Gibbs

$$\rho_0 = \frac{1}{Q} e^{-\beta H_0}, \quad Q = \text{Tr} \left(e^{-\beta H_0} \right). \quad (7.4)$$

Pour $t < t_0$, on suppose que le système se trouve à l'équilibre par conséquent

$$\langle \mathbf{M} \rangle_0 = \text{Tr} (\rho_0 \mathbf{M}) = 0, \quad t < t_0. \quad (7.5)$$

En effet, H_0 est invariant sous les rotations étant donné qu'il n'existe pas de direction privilégiée, d'où la nullité de la valeur moyenne de l'aimantation.

En $t = t_0$ on enclenche un champ magnétique extérieur $\mathbf{B}(t)$ homogène, mais dépendant du temps. L'hamiltonien d'interaction est

$$H_I(t) = -\mu \mathbf{M} \cdot \mathbf{B}(t), \quad (7.6)$$

et l'hamiltonien total devient

$$H(t) = H_0 + H_I(t). \quad (7.7)$$

La matrice densité quantique obéit à la loi d'évolution

$$\rho(t) = U(t, t_0) \rho_0 U^\dagger(t, t_0), \quad (7.8)$$

avec $U(t, t_0)$ l'opérateur d'évolution associé à l'hamiltonien (7.7). L'équation différentielle correspondante (équation de von Neumann) est

$$i\hbar \frac{d}{dt} \rho(t) = [H(t), \rho(t)], \quad \rho(t = t_0) = \rho_0. \quad (7.9)$$

La valeur moyenne de l'aimantation n'est plus nulle pour $t > t_0$ à cause du brisement de symétrie de rotation. On écrit

$$\langle \mathbf{M} \rangle (t) = \text{Tr} (\rho(t) \mathbf{M}) \doteq \mathbf{F} (\mathbf{B}(\cdot), t), \quad (7.10)$$

où l'on considère la valeur moyenne de \mathbf{M} comme une fonctionnelle $\mathbf{F} (\mathbf{B}(\cdot), t)$ du champ appliqué $\mathbf{B}(t)$. La mesure de $\langle \mathbf{M} \rangle (t)$ pour diverses configurations du champ magnétique fournira donc des informations sur le système. Remarquons que $\langle \mathbf{M} \rangle (t) = \langle \mathbf{M} \rangle_0 = 0$ si $\mathbf{B}(t) = 0$. Si l'amplitude de $\mathbf{B}(t)$ est faible, et qu'on peut développer $\mathbf{F} (\mathbf{B}(\cdot), t)$ en puissances de $\mathbf{B}(t)$, on ne retient alors que le *terme linéaire*, nécessairement de la forme²

$$\langle M_\alpha \rangle (t) = F_\alpha (\mathbf{B}(\cdot), t) = \sum_{\beta=1}^3 \int_{\mathbb{R}} dt' \chi_{\alpha\beta}(t, t') \mathbf{B}_\beta(t'). \quad (7.11)$$

Les fonctions $\chi_{\alpha\beta}(t, t')$ ainsi définies sont appelées *fonctions de réponse*, ou *susceptibilité généralisée* (tenseur de susceptibilité).

Plus généralement, on peut avoir un champ extérieur inhomogène $\mathbf{B}(j, t)$, avec j qui indique la valeur de \mathbf{B} au site j . Dans ce cas, l'hamiltonien d'interaction $H_I(t)$ prend la forme

$$H_I(t) = -\mu \sum_{j=1}^N \boldsymbol{\sigma}_j \cdot \mathbf{B}(j, t). \quad (7.12)$$

²Dans la suite du chapitre, i, j, k, \dots indexent les sites du réseau ou bien les particules, et $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ les composantes des vecteurs dans \mathbb{R}^3 .

La réponse de la composante α du spin au site j sera alors

$$\langle \sigma_\alpha(j) \rangle(t) = \underbrace{\langle \sigma_\alpha(j) \rangle}_{=0} + \sum_{j=1}^N \sum_{\beta=1}^3 \int_{\mathbb{R}} dt' \chi_{\alpha\beta}(i, t; j, t') \mathcal{B}_\beta(j, t'). \quad (7.13)$$

Le tenseur de susceptibilité $\chi_{\alpha\beta}(i, t; j, t')$ dépend alors des sites i et j . \diamond

Exemple 2 (Gaz d'électrons) Soit un système Σ comprenant N électrons dans un volume Λ en absence de champ électrique.

L'hamiltonien total du système est

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i<j}^N V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) + H_R. \quad (7.14)$$

\mathbf{p}_i sont les quantités de mouvement des électrons, $V(\mathbf{r})$ le potentiel de Coulomb, et H_R comprend l'énergie des autres degrés de liberté du système, tels que les phonons, et leur interactions avec les électrons.

Pour $t < t_0$, le système est à l'équilibre thermique. En $t = t_0$ on enclenche un champ électrique $\mathcal{E}(\mathbf{r}, t)$, de sorte que dans l'approximation dipolaire l'hamiltonien d'interaction est

$$H_I(t) = -e \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathcal{E}(\mathbf{r}_i, t), \quad (7.15)$$

et l'hamiltonien total devient $H(t) = H_0 + H_I(t)$. Le champ $\mathcal{E}(\mathbf{r}, t)$ engendre un courant électrique dont la densité au point \mathbf{x} au temps t est

$$\mathbf{j}(\mathbf{x}, t) = \frac{e}{2} \sum_{i=1}^N (\delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}_i) \mathbf{v}_i + \mathbf{v}_i \delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}_i)). \quad (7.16)$$

La réponse linéaire de la composante α du courant \mathbf{j} au point \mathbf{x} en t est

$$\langle j_\alpha(\mathbf{x}, t) \rangle = \underbrace{\langle j_\alpha(\mathbf{x}) \rangle}_{=0} + \sum_{\beta=1}^3 \int_{\Lambda} d^3\mathbf{x}' \int_{\mathbb{R}} dt' \sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{x}, t; \mathbf{x}', t') \mathcal{E}_\beta(\mathbf{x}', t') \quad (7.17)$$

et définit le *tenseur de conductivité électrique* $\sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{x}, t; \mathbf{x}', t')$. (7.17) est la loi d'Ohm généralisée au cas anisotrope et inhomogène. \diamond

Comme nous l'avons vu par ces exemples, la situation peut être résumée comme suit.

(i) Pour $t < t_0$ on a un système Σ à l'équilibre thermique dont l'hamiltonien microscopique est H_0 , et on s'intéresse à une observable $A = A^\dagger$ de ce système :

$$\rho_0 = \frac{e^{-\beta H_0}}{\text{Tr}(e^{-\beta H_0})}, \quad (7.18)$$

$$\langle A \rangle_0 = \text{Tr}(\rho_0 A). \quad (7.19)$$

- (ii) Lorsque $t \geq t_0$, une force extérieure dépendant du temps agit sur le système donnant lieu à une interaction génériquement de la forme (voir (7.12) et (7.15))

$$H_I(t) = - \sum_{j=1}^N B_j f_j(t), \quad (7.20)$$

où B_j sont des observables du système et f_j des amplitudes classiques dépendant du temps. À l'ordre linéaire, les contributions des termes de la somme (7.20) à la fonction de réponse sont additives. On peut donc sans perte de généralité prendre

$$H_I(t) = -Bf(t), \quad H(t) = H_0 + H_I(t), \quad (7.21)$$

où $B = B^\dagger$ est une observable du système couplée à la force extérieure réelle $f(t) = f^*(t)$ de petite amplitude, enclenché au temps t_0 ($f(t)$ peut en principe être modulée par l'expérimentateur). La théorie de la réponse linéaire caractérise l'effet de la perturbation $-Bf(t)$ sur le système. On définira la *fonction de réponse* $\chi_{AB}(t)$ de l'observable A sous la perturbation $-Bf(t)$ par :

$$\boxed{\langle A \rangle(t) = \langle A \rangle_0 + \int_{\mathbb{R}} dt' \chi_{AB}(t, t') f(t') + \mathcal{O}(f^2)}. \quad (7.22)$$

On supposera également $\langle A \rangle_0 = 0$ sans restriction à la généralité (sinon remplacer partout $\langle A \rangle(t)$ par $\langle A \rangle(t) - \langle A \rangle_0$). La dépendance temporelle de $\chi_{AB}(t, t')$ est régie par l'hamiltonien H_0 , et caractérise donc la dynamique propre du système Σ en absence de champs extérieurs.

La perturbation est précisément de la forme simple (7.21) quand le champ extérieur est homogène. Par exemple, dans le cas des spins sur réseau avec champ appliqué $\mathcal{B}(t) = \hat{\mathbf{z}} \mathcal{B}_0 \cos(\omega t)$ on a de (7.5)

$$H_I(t) = - \underbrace{\mu M_z}_{=B} \underbrace{\mathcal{B}_0 \cos(\omega t)}_{=f(t)}, \quad (7.23)$$

et on peut prendre $A = M_z$. Les observables A et B sont alors identiques et représentent toutes deux l'aimantation dans la direction $\hat{\mathbf{z}}$. Dans le cas des électrons soumis à un champ appliqué $\mathcal{E}(t) = \hat{\mathbf{z}} \mathcal{E}_0 \cos(\omega t)$ on a de (7.15)

$$H_I(t) = - e \underbrace{\sum_{i=1}^N r_{i,z}}_{=B} \underbrace{\mathcal{E}_0 \cos(\omega t)}_{=f(t)}, \quad (7.24)$$

et on peut choisir $A = e \sum_{i=1}^N v_{i,z}$ avec $v_{i,z}$ la composante dans la direction $\hat{\mathbf{z}}$ de la vitesse de l'électron i . L'observable A est donc le courant total dans la direction $\hat{\mathbf{z}}$, tandis que B est le moment dipolaire selon $\hat{\mathbf{z}}$.

7.2 Propriétés générales de la fonction de réponse

7.2.1 Homogénéité dans le temps

$$\chi_{AB}(t, t') = \chi_{AB}(t - t') \quad (7.25)$$

Cette propriété traduit le fait que $\chi_{AB}(t, t')$ ne dépend pas de l'origine du temps. Ceci résulte de l'hypothèse que l'hamiltonien propre du système H_0 ne dépend pas du temps (système conservatif). On considérera alors $\chi_{AB}(t)$ comme fonction d'une seule variable t . Ainsi

$$\begin{aligned} \langle A \rangle(t) &= \int_{\mathbb{R}} dt' \chi_{AB}(t-t') f(t') \\ &\stackrel{t-t'=t''}{=} \int_{\mathbb{R}} dt' \chi_{AB}(t') f(t-t') \end{aligned} \quad (7.26)$$

7.2.2 Causalité

$$\chi_{AB}(t-t') = 0, \quad t < t' \quad (7.27)$$

En effet, la valeur de $\langle A \rangle(t)$ ne peut dépendre que des effets de la "force" $f(t')$ pour des temps antérieurs à t , car l'effet ne peut pas précéder la cause. Par exemple, si on applique une impulsion instantanée $f(t) = \delta(t-t_0)$ en t , alors $\langle A \rangle(t) - \langle A \rangle_0 = \chi(t, t_0)$ qui est nul pour $t < t_0$.

Une conséquence importante de la causalité est que la transformée de Fourier de $\chi_{AB}(t)$ (au sens des distributions)

$$\tilde{\chi}_{AB}(\omega) = \int_0^{\infty} dt \chi_{AB}(t) e^{i\omega t}, \quad \omega \in \mathbb{R}, \quad (7.28)$$

a un prolongement holomorphe dans le plan complexe supérieur des fréquences $\omega_1 + i\omega_2$, $\omega_2 > 0$. En effet, l'intégrale

$$\tilde{\chi}(\omega_1 + i\omega_2) = \int_0^{\infty} dt e^{i\omega_1 t} e^{-\omega_2 t} \chi(t) \quad (7.29)$$

est uniformément absolument convergente pour $\omega_2 > 0$, et donc analytique dans le plan complexe supérieur. Ceci suit du théorème d'analyse complexe qui dit que si $f_n(z)$ est analytique dans $\mathcal{D} \subseteq \mathbb{C}$ et $f_n(z)$ converge uniformément dans \mathcal{D} vers $f(z)$, alors $f(z)$ est analytique dans \mathcal{D} . En effet, en prenant la suite de fonctions analytiques de ω

$$\tilde{\chi}_n(\omega) = \int_0^n dt e^{i\omega t} \chi(t), \quad (7.30)$$

et utilisant

$$|\tilde{\chi}_n(\omega) - \tilde{\chi}(\omega)| \leq \int_n^{\infty} dt |\chi(t)| e^{-\delta t} \rightarrow 0, \quad n \rightarrow \infty, \quad \omega_2 \geq \delta > 0, \quad (7.31)$$

on satisfait aux conditions du théorème en question.

7.2.3 Réalité

Comme $f(t)$ et $\langle A \rangle(t)$ sont des quantités physiques réelles, il suit de (7.22) que $\chi_{AB}(t)$ est réelle. Ceci entraîne

$$\tilde{\chi}_{AB}^*(\omega_1 + i\omega_2) = \tilde{\chi}_{AB}(-\omega_1 + i\omega_2). \quad (7.32)$$

7.2.4 Dissipation

S'il y a dissipation dans le système Σ , l'observable A retourne à l'équilibre lorsqu'on déclenche la perturbation $f(t)$. C'est dire que si $f(t) = 0$, $t \geq t_1$, alors $\langle A \rangle(t) = \int_{t_0}^{t_1} dt' \chi_{AB}(t-t')f(t') \rightarrow 0$ lorsque $t \rightarrow \infty$, et donc $\lim_{t \rightarrow \infty} \chi_{AB}(t) = 0$. On fait l'hypothèse que l'approche à l'équilibre est suffisamment rapide de sorte que $\chi_{AB}(t)$ soit intégrable

$$\int_0^\infty dt |\chi_{AB}(t)| < \infty. \quad (7.33)$$

Ceci assure l'existence de la transformée de Fourier (7.28) au sens d'une fonction bornée et continue puisqu'alors pour ω réel

$$|\tilde{\chi}_{AB}(\omega)| \leq \int_0^\infty dt |\chi_{AB}(t)e^{i\omega t}| = \int_0^\infty dt |\chi_{AB}(t)| \stackrel{(7.33)}{<} \infty. \quad (7.34)$$

La relaxation de $\langle A \rangle(t)$ est due au fait que les quantités d'intérêt (spins, électrons) sont couplées via H_R (voir (7.1) et (7.14)) à d'autres degrés de liberté du système qui jouent le rôle de réservoir thermique. L'hypothèse de la dissipation (sous la forme (7.33)) équivaut donc à dire que la valeur sur l'axe réel $\tilde{\chi}_{AB}(\omega) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \tilde{\chi}_{AB}(\omega + i\varepsilon)$ est une fonction continue de ω . Si par contre $\chi_{AB}(t)$ a des modes propres non dissipatifs ($\chi_{AB}(t) \sim C_{AB} e^{-i\omega_0 t}$, $t \rightarrow \infty$, $\omega_0 \in \mathbb{R}$), $\tilde{\chi}_{AB}(\omega)$ peut présenter des pôles en $\frac{1}{\omega - \omega_0}$ sur l'axe réel, ou d'autres types de singularités. En général, il est nécessaire de garder $\varepsilon > 0$ pour éviter ces éventuelles singularités de la transformée de Fourier de la fonction de réponse, et de prendre la limite $\varepsilon \rightarrow 0$ à la fin du calcul.

7.2.5 Relation de la fonction de réponse avec la dissipation d'énergie

On considère ici le cas $A = B$. Soit $E(t) = \text{Tr}(\rho(t)H(t))$ l'énergie du système perturbé par une amplitude de la forme $f(t) = \text{Re}(f_0 e^{-i(\omega+i\varepsilon)t})$ avec $\varepsilon > 0$, alors la variation de l'énergie moyenne du système est liée à la partie imaginaire de la fonction de réponse par

$$\overline{\frac{d}{dt}E(t)} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{|f_0|^2}{2} \omega \text{Im}(\tilde{\chi}_{AA}(\omega + i\varepsilon)). \quad (7.35)$$

$\overline{C(t)}$ désigne la moyenne temporelle de $C(t)$ sur une période.

Preuve À cause de la perturbation extérieure $-A f(t)$, le système étudié n'est pas conservatif. La variation de son énergie moyenne est

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}E(t) &= \frac{d}{dt} \text{Tr}(\rho(t)H(t)) \\ &= \text{Tr} \left(\underbrace{\frac{d}{dt}\rho(t)}_{=-\frac{i}{\hbar}[H(t),\rho(t)]} H(t) \right) + \text{Tr} \left(\rho(t) \underbrace{\frac{d}{dt}H(t)}_{=-\frac{d}{dt}H_I(t)} \right) \\ &= -\frac{i}{\hbar} \text{Tr} (H(t) \rho(t) H(t) - \rho(t) H(t) H(t)) + \text{Tr} \left(\rho(t) \frac{d}{dt}H_I(t) \right). \end{aligned} \quad (7.36)$$

En vertu de la cyclicité de la trace $\text{Tr}(C_1 C_2) = \text{Tr}(C_2 C_1)$ le premier terme du membre de droite de (7.36) est nul. Ainsi, avec $H_I(t) = -A f(t)$ l'équation (7.36) devient

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} E(t) &= -\text{Tr} \left(\rho(t) A \frac{d}{dt} f(t) \right) \\ &= -\langle A \rangle (t) \frac{d}{dt} f(t). \end{aligned} \quad (7.37)$$

Considérons une perturbation de la forme

$$f(t) = \frac{1}{2} e^{\varepsilon t} (f_0 e^{-i\omega t} + f_0^* e^{i\omega t}) = \text{Re} \left(f_0 e^{-i(\omega+i\varepsilon)t} \right), \quad \varepsilon > 0, \quad (7.38)$$

telle que $\lim_{t \rightarrow -\infty} f(t) = 0$. L'existence du facteur $e^{\varepsilon t}$ assure un enclenchement "doux" de la force pour $t < 0$ et évite les effets transitoires en $t \geq 0$ inévitablement dus à un enclenchement soudain. Ainsi

$$\begin{aligned} \langle A \rangle (t) &\stackrel{(7.26)}{=} \int_{\mathbb{R}} dt' \chi_{AA}(t') f(t-t') \\ &\stackrel{(7.38)}{=} \text{Re} \left(\int_{\mathbb{R}} dt' \chi_{AA}(t') f_0 e^{-i(\omega+i\varepsilon)(t-t')} \right) \\ &= \text{Re} \left(f_0 e^{-i(\omega+i\varepsilon)t} \int_{\mathbb{R}} dt' \chi_{AA}(t') e^{i(\omega+i\varepsilon)t'} \right) \\ &\stackrel{(7.28)}{=} \text{Re} \left(f_0 e^{-i(\omega+i\varepsilon)t} \tilde{\chi}_{AA}(\omega+i\varepsilon) \right). \end{aligned} \quad (7.39)$$

En insérant (7.39) dans (7.37) on a

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} E(t) &= -\langle A \rangle (t) \frac{d}{dt} f(t) \\ &\stackrel{(7.39)}{\stackrel{(7.38)}{=}} -\text{Re} \left(f_0 e^{-i(\omega+i\varepsilon)t} \tilde{\chi}_{AA}(\omega+i\varepsilon) \right) \frac{d}{dt} \text{Re} \left(f_0 e^{-i(\omega+i\varepsilon)t} \right). \end{aligned} \quad (7.40)$$

On prend alors la limite $\varepsilon \rightarrow 0$ de (7.40) de sorte que

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} E(t) &= \frac{|f_0|^2}{4} \omega \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \underbrace{i(\tilde{\chi}_{AA}^*(\omega+i\varepsilon) - \tilde{\chi}_{AA}(\omega+i\varepsilon))}_{=2\text{Im}(\tilde{\chi}_{AA}(\omega+i\varepsilon))} \\ &\quad + i\omega \frac{1}{4} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left(f_0^2 \tilde{\chi}_{AA}(\omega+i\varepsilon) e^{2i\omega t} - (f_0^*)^2 \tilde{\chi}_{AA}^*(\omega+i\varepsilon) e^{-2i\omega t} \right). \end{aligned} \quad (7.41)$$

En faisant une moyenne sur une période $T = \frac{2\pi}{\omega}$ par intégration selon $\frac{1}{T} \int_0^T dt$, on voit de (7.41) que les deux derniers termes donnent une contribution nulle par 2π -périodicité de l'exponentielle e^{ix} , et on obtient le résultat (7.35). ■

S'il y a dissipation, l'action du champ extérieur $f(t)$ ne peut que contribuer à accroître l'énergie du système en augmentant sa température (par exemple l'effet Joule : sous l'effet du champ électrique le déplacement des électrons produit de l'énergie thermique par interaction (collisions) avec le réseau ionique), on en conclut donc $\frac{d}{dt} E(t) > 0$, et par suite de (7.35) l'importante conséquence

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \text{Im}(\tilde{\chi}_{AA}(\omega)) > 0, \quad \omega > 0, \quad (7.42)$$

positivité qui caractérise le caractère dissipatif du système.

Le fait que la moyenne de l'énergie du système soit reliée à la partie imaginaire de la transformée de Fourier de la fonction de réponse a une conséquence importante. En effet, comme la variation d'énergie totale du système peut être mesurée, on a expérimentalement accès à la partie imaginaire de $\tilde{\chi}_{AA}(\omega)$. Or, grâce aux *équations de Kramers-Kronig* qui relient parties imaginaires et réelles de $\tilde{\chi}_{AA}(t)$, cette connaissance suffit à déterminer entièrement la fonction de réponse. En principe, la mesure de la dissipation d'énergie du système pour différentes fréquences de la perturbation extérieure détermine donc entièrement la fonction de réponse du système.

7.2.6 Les relations de Kramers-Kronig

Théorème 7.1 (Relations de Kramers-Kronig) *On suppose l'intégrabilité (7.33) de la fonction de réponse et que $|\tilde{\chi}(\omega)| \leq \frac{M}{|\omega|}$ dans le demi-plan complexe $\{\omega = \omega_1 + i\omega_2 | \omega_2 > 0\}$, alors les parties réelles et imaginaires de $\tilde{\chi}(\omega)$ sont liées par les relations de Kramers-Kronig (1927)*

$$\operatorname{Re}(\tilde{\chi}(\omega_0)) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int d\omega \frac{\operatorname{Im}(\tilde{\chi}(\omega))}{\omega - \omega_0}, \quad (7.43)$$

$$\operatorname{Im}(\tilde{\chi}(\omega_0)) = -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int d\omega \frac{\operatorname{Re}(\tilde{\chi}(\omega))}{\omega - \omega_0}, \quad (7.44)$$

où \mathcal{P} dénote la partie principale de l'intégrale

$$\mathcal{P} \int d\omega \frac{f(\omega)}{\omega - \omega_0} = \lim_{R \rightarrow \infty} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left(\int_{-R}^{\omega_0 - \varepsilon} d\omega \frac{f(\omega)}{\omega - \omega_0} + \int_{\omega_0 + \varepsilon}^R d\omega \frac{f(\omega)}{\omega - \omega_0} \right). \quad (7.45)$$

Preuve La condition de causalité $\chi(t) = 0 \forall t < 0$ pour la susceptibilité, jointe au fait que $\chi(t)$ est une fonction réelle, implique les relations de Kramers-Kronig. Considérons la transformée de Fourier

$$\tilde{\chi}(\omega) = \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} \chi(t) \quad (7.46)$$

et le plan complexe des fréquences $\omega = \omega_1 + i\omega_2$. La causalité, comme on l'a vu, entraîne alors que $\tilde{\chi}(\omega)$ est une fonction holomorphe (analytique) dans le demi plan complexe supérieur $\omega_2 > 0$. Considérons une fréquence réelle ω_0 et le contour \mathcal{C}_R de rayon R dans le demi plan complexe supérieur (voir la figure 7.1).

Comme $\tilde{\chi}(\omega)$ est holomorphe dans le plan supérieur le théorème de Cauchy entraîne

$$\int_{\mathcal{C}} d\omega \frac{\tilde{\chi}(\omega)}{\omega - \omega_0} = 0. \quad (7.47)$$

Décomposons l'intégrale (7.47) sur le chemin $\mathcal{C} = \mathcal{C}_R \vee \mathcal{C}_L^{(1)} \vee \mathcal{C}_\varepsilon \vee \mathcal{C}_L^{(2)}$

$$\underbrace{\int_{\mathcal{C}_R} d\omega \frac{\tilde{\chi}(\omega)}{\omega - \omega_0}}_{\textcircled{1}} + \underbrace{\int_{\mathcal{C}_\varepsilon} d\omega \frac{\tilde{\chi}(\omega)}{\omega - \omega_0}}_{\textcircled{2}} + \underbrace{\int_{-R}^{\omega_0 - \varepsilon} d\omega \frac{\tilde{\chi}(\omega)}{\omega - \omega_0} + \int_{\omega_0 + \varepsilon}^R d\omega \frac{\tilde{\chi}(\omega)}{\omega - \omega_0}}_{\textcircled{3}} = 0. \quad (7.48)$$

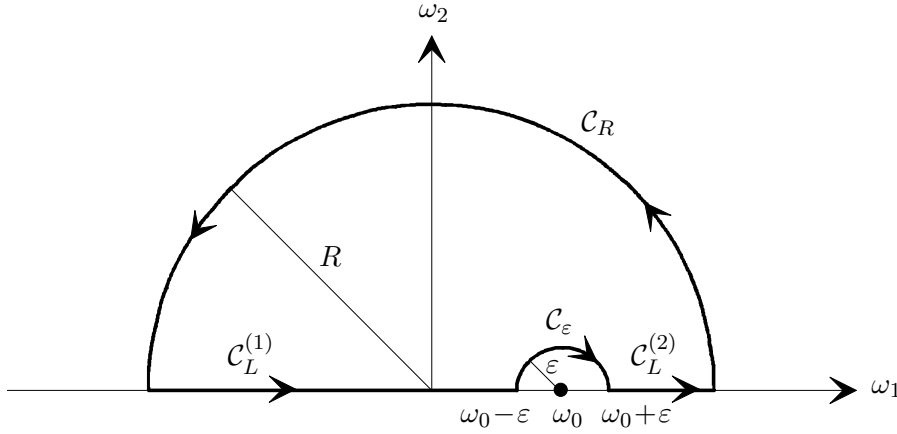


FIG. 7.1 – Chemin $C = C_R \vee C_L^{(1)} \vee C_\varepsilon \vee C_L^{(2)}$ dans le plan complexe supérieur, avec pôle en $\omega_0 \in \mathbb{R}$.

- ① Dans la limite $R \rightarrow \infty$ ce terme s'annule sous l'hypothèse $|\tilde{\chi}(\omega)| < \frac{M}{|\omega|} = \frac{M}{R}$, $\omega \in C_R$.
En utilisant $|a - b| \geq |a| - |b|$ on a

$$\begin{aligned} \lim_{R \rightarrow \infty} \left| \int_{C_R} d\omega \frac{\tilde{\chi}(\omega)}{\omega - \omega_0} \right| &\leq \lim_{R \rightarrow \infty} \frac{M}{R} \int_{C_R} d\omega \frac{1}{|\omega - \omega_0|} \\ &\leq \lim_{R \rightarrow \infty} \frac{M}{R} \int_{C_R} d\omega \frac{1}{R - \omega_0} \\ &= \lim_{R \rightarrow \infty} \frac{M}{R} \frac{2\pi R}{R - \omega_0} \\ &= 0. \end{aligned} \quad (7.49)$$

- ② Soient les changements de variables $\omega - \omega_0 \rightarrow \omega$ puis $\omega = \varepsilon e^{i\varphi}$, $d\omega = i\varepsilon e^{i\varphi} d\varphi$, $\varphi \in [\pi, 0]$, alors cette intégrale donne dans la limite $\varepsilon \rightarrow 0$

$$\begin{aligned} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{C_\varepsilon} d\omega \frac{\tilde{\chi}(\omega)}{\omega - \omega_0} &= -i \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_0^\pi d\varphi \tilde{\chi}(\omega_0 + \varepsilon e^{i\varphi}) \\ &= -i\pi \tilde{\chi}(\omega_0). \end{aligned} \quad (7.50)$$

- ③ On définit la limite de ce terme lorsque $R \rightarrow \infty$ et $\varepsilon \rightarrow 0$ par la notation définie dans (7.45), c'est-à-dire

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left(\int_{-R}^{\omega_0 - \varepsilon} d\omega \frac{\tilde{\chi}(\omega)}{\omega - \omega_0} + \int_{\omega_0 + \varepsilon}^R d\omega \frac{\tilde{\chi}(\omega)}{\omega - \omega_0} \right) = \mathcal{P} \int d\omega \frac{\tilde{\chi}(\omega)}{\omega - \omega_0}. \quad (7.51)$$

En insérant (7.51), (7.50) et (7.49) dans (7.48) on obtient

$$\mathcal{P} \int d\omega \frac{\tilde{\chi}(\omega)}{\omega - \omega_0} = i\pi \tilde{\chi}(\omega_0). \quad (7.52)$$

Notons $\tilde{\chi}(\omega_0) = \tilde{\chi}_1(\omega_0) + i\tilde{\chi}_2(\omega_0)$, alors en prenant les parties réelles et imaginaires de (7.52)

$$\tilde{\chi}_1(\omega_0) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int d\omega \frac{\tilde{\chi}_2(\omega)}{\omega - \omega_0}, \quad (7.53)$$

$$\tilde{\chi}_2(\omega_0) = -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int d\omega \frac{\tilde{\chi}_1(\omega)}{\omega - \omega_0}, \quad (7.54)$$

qui sont les relations de Kramers-Kronig (7.43) et (7.44), ce qui achève la preuve. ■

7.3 Expression microscopique de la fonction de réponse

Le but est de trouver une formule explicite pour la fonction de réponse $\chi_{AB}(t)$ sous une perturbation $H_I(t)$. La démarche consiste dans un premier temps à appliquer la théorie des perturbations non stationnaires au premier ordre en $H_I(t)$ pour obtenir l'expression de la valeur moyenne de l'observable A et d'identifier ce terme à la définition de la fonction de réponse

$$\langle A \rangle(t) = \int_{t_0}^t dt' \chi_{AB}(t-t') f(t'), \quad (7.55)$$

pour en tirer l'expression de $\chi_{AB}(t)$.

L'hamiltonien total est de la forme $H(t) = H_0 + H_I(t)$ avec H_0 l'hamiltonien sans perturbation et $H_I(t) = -Bf(t)$ la perturbation. Pour calculer

$$\langle A \rangle(t) = \text{Tr}(\rho(t)A) \quad (7.56)$$

au premier ordre en $f(t)$, il faut tout d'abord trouver $\rho(t)$ au premier ordre en $f(t)$. La matrice densité $\rho(t)$ en présence de la perturbation est donnée par

$$\rho(t) = U(t, t_0) \rho_0 U^\dagger(t, t_0), \quad (7.57)$$

où ρ_0 l'état initial d'équilibre thermique (7.4) et $U(t, t_0)$ l'opérateur d'évolution total satisfaisant

$$i\hbar \frac{d}{dt} U(t, t_0) = H(t) U(t, t_0). \quad (7.58)$$

Pour obtenir $\rho(t)$, il faut donc réaliser le développement perturbatif de $U(t, t_0)$. Nous ne donnons pas ici le développement pour tous les ordres, mais déterminons plutôt l'ordre linéaire tout en donnant la démarche permettant d'obtenir les ordres supérieurs. L'opérateur d'évolution libre

$$U_0(t) = e^{-i\frac{t}{\hbar}H_0}, \quad (7.59)$$

jouit des propriétés de groupe

$$U_0(t_1) U_0(t_2) = U_0(t_1 + t_2), \quad U_0^\dagger(t) = U_0(-t) \quad (7.60)$$

qui seront souvent utilisées dans la suite. On introduit l'opérateur d'évolution dans la représentation d'interaction

$$U_I(t, t_0) = U_0^\dagger(t) U(t, t_0) U_0(t_0), \quad (7.61)$$

et l'hamiltonien de perturbation en représentation d'interaction défini par

$$H_I^0(t) = U_0^\dagger(t) H_I(t) U_0(t), \quad (7.62)$$

$U_I(t, t_0)$ vérifie l'équation

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{d}{dt} U_I(t, t_0) &= i\hbar \underbrace{\frac{d}{dt} U_0^\dagger(t)}_{\stackrel{(7.59)}{=} \frac{i}{\hbar} H_0 U_0^\dagger(t)} U(t, t_0) U_0(t_0) + U_0^\dagger(t) \underbrace{i\hbar \frac{d}{dt} U(t, t_0)}_{\stackrel{(7.58)}{=} H(t) U(t, t_0)} U_0(t_0) \\
&= \left(U_0^\dagger(t) H(t) - \underbrace{H_0 U_0^\dagger(t)}_{\stackrel{(7.59)}{=} U_0^\dagger(t) H_0} \right) U(t, t_0) U_0(t_0) \\
&= U_0^\dagger(t) H_I(t) \underbrace{U(t, t_0) U_0(t_0)}_{\stackrel{(7.61)}{=} U_0(t) U_I(t, t_0)} \\
&\stackrel{(7.62)}{=} H_I^0(t) U_I(t, t_0). \tag{7.63}
\end{aligned}$$

En mettant (7.63) sous forme intégrale et en retenant la première itération (donc le terme linéaire dans H_I^0), on obtient

$$U_I(t, t_0) = \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t ds_1 H_I^0(s_1) U_I(s_1, t_0) \tag{7.64}$$

$$= \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t ds_1 H_I^0(s_1) + \mathcal{O}(H_I^2). \tag{7.65}$$

En revenant à $U(t, t_0)$ par inversion de (7.61)

$$U(t, t_0) = U_0(t - t_0) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t ds_1 U_0(t - s_1) H_I(s_1) U_0(s_1 - t_0) + \mathcal{O}(H_I^2), \tag{7.66}$$

qui est le résultat final. En poursuivant l'itération de l'équation (7.64) on peut trouver les corrections aux ordres supérieurs.

Avec l'expression $H_I(t) = -Bf(t)$ et (7.66), l'opérateur d'évolution $U(t, t_0)$ s'écrit au premier ordre dans la perturbation

$$\begin{aligned}
U(t, t_0) &= U_0(t - t_0) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t ds U_0(t - s) (-Bf(s)) U_0(s - t_0) \\
&= U_0(t - t_0) + \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t ds f(s) U_0^\dagger(s - t) B U_0(s - t) U_0(t - t_0) \\
&= \left(\mathbb{1} + \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t ds f(s) B_0(s - t) \right) U_0(t - t_0), \tag{7.67}
\end{aligned}$$

avec la définition $B_0(t) = U_0^\dagger(t) B U_0(t)$. En insérant (7.67) dans (7.57) on a

$$\begin{aligned}
\rho(t) &= \left(\mathbb{1} + \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t ds f(s) B_0(s - t) \right) U_0(t - t_0) \rho_0 U_0^\dagger(t - t_0) \times \\
&\quad \times \left(\mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t ds f(s)^* B_0^\dagger(s - t) \right). \tag{7.68}
\end{aligned}$$

Comme $f = f^*$, $B_0(s-t) = B_0^\dagger(s-t)$ et $U_0(t-t_0)\rho_0 U_0^\dagger(t-t_0) = \rho_0$ (car l'état d'équilibre ρ_0 est stationnaire sous $U_0(t)$),³ (7.68) devient

$$\rho(t) = \rho_0 + \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t ds f(s) [B_0(s-t), \rho_0] + \mathcal{O}(f^2). \quad (7.69)$$

En insérant (7.69) dans la définition (7.56) de la valeur moyenne de l'observable A on a (avec $\langle A \rangle_0 = \text{Tr}(\rho_0 A) = 0$)

$$\langle A \rangle(t) = \text{Tr}(\rho(t)A) = \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t ds f(s) \text{Tr}([B_0(s-t), \rho_0] A) + \mathcal{O}(f^2). \quad (7.70)$$

Par identification de (7.70) et de la définition (7.55) de la fonction de réponse on en tire

$$\chi_{AB}(t-t') = \begin{cases} \frac{i}{\hbar} \text{Tr}([B_0(t'-t), \rho_0] A), & t > t', \\ 0, & t \leq t', \end{cases} \quad (7.71)$$

et en utilisant la cyclicité de la trace ainsi que (7.60) on obtient finalement

$$\chi_{AB}(t) = \begin{cases} \frac{i}{\hbar} \text{Tr}([B, \rho_0] A_0(t)) = \text{Tr}(\rho_0 [A_0(t), B]), & t > 0, \\ 0, & t \leq 0, \end{cases} \quad (7.72)$$

avec $A_0(t) = U_0^\dagger(t) A U_0(t)$.

Cette dérivation utilise uniquement le fait que ρ_0 est stationnaire. Elle s'applique donc au cas particulier où $\rho_0 = |\Phi_0\rangle \langle \Phi_0|$ est le projecteur sur l'état fondamental de H_0 (supposé non dégénéré). Dans ce cas (7.72) devient

$$\chi_{AB}(t) = \frac{i}{\hbar} \langle \Phi_0 | [A_0(t), B] | \Phi_0 \rangle, \quad t > 0. \quad (7.73)$$

7.4 Le théorème de fluctuation-dissipation

On a vu que la fonction de réponse est liée à la dissipation dans le système. La formulation du théorème de fluctuation-dissipation nécessite l'introduction des corrélations temporelles à l'équilibre. Soit ρ_0 l'état d'équilibre thermique (7.4) et $A = A^\dagger$, $B = B^\dagger$ une paire d'observables de moyenne d'équilibre nulle $\langle A \rangle_0 = \langle B \rangle_0 = 0$. On définit la corrélation temporelle à l'équilibre de A et B par

$$G_{AB}(t) = \frac{1}{2} \text{Tr}(\rho_0 (A B_0(t) + B_0(t) A)) = \frac{1}{2} \langle A B_0(t) + B_0(t) A \rangle, \quad (7.74)$$

où $B_0(t) = U_0^\dagger(t) B U_0(t)$ est l'évolution de B engendrée par l'hamiltonien du système H_0 (en absence de toute perturbation extérieure).

Cette définition est l'analogue quantique des corrélations temporelles d'un processus stochastique, par exemple $\langle v(0)v(t) \rangle$ dans la théorie de Langevin. En général, A et B ne commutent pas, c'est pourquoi on introduit le produit symétrisé dans (7.74).

³On peut le voir formellement car $\rho_0 = \frac{1}{\mathcal{Q}} e^{-\beta H_0}$ et $U_0(t) = e^{-i\frac{t}{\hbar} H_0}$ dépendent tous deux du même opérateur H_0 , donc ρ_0 et $U_0(t)$ commutent.

Si A et B ne sont pas de moyenne nulle, il faut remplacer A par $A - \langle A \rangle_0$ et B par $B - \langle B \rangle_0$ dans la définition (7.74) (qui devient alors l'analogie de la fonction d'autocorrélation). Comme dans le cas d'un processus stochastique, on s'attend à la décorrélation des observables A et B lorsque $t \rightarrow \infty$, c'est-à-dire $\lim_{t \rightarrow \infty} G_{AB}(t) = 0$. Si cette décorrélation est suffisamment rapide, $G_{AB}(t)$ possède une transformée de Fourier régulière

$$\tilde{G}_{AB}(\omega) = \int_{\mathbb{R}} dt G_{AB}(t) e^{i\omega t}. \quad (7.75)$$

Notons quelques propriétés de symétrie de $G_{AB}(t)$ et $\tilde{G}_{AB}(\omega)$. Puisque $(AB_0(t))^\dagger = B_0(t)A$, $G_{AB}(t)$ est réelle ce qui entraîne

$$\tilde{G}_{AB}^*(\omega) = \tilde{G}_{AB}(-\omega). \quad (7.76)$$

Grâce à la cyclicité de la trace et en exploitant la stationnarité de la distribution d'équilibre ρ_0 on a

$$\begin{aligned} G_{AB}(t) &= \frac{1}{2} \text{Tr} \left(\rho_0 (A B_0(t) + B_0(t) A) \right) \\ &= \frac{1}{2} \text{Tr} \left(\rho_0 A U_0^\dagger B U_0 + \rho_0 U_0^\dagger B U_0 A \right) \\ &= \frac{1}{2} \text{Tr} \left(\rho_0 U_0^\dagger \underbrace{U_0 A U_0^\dagger}_{=A_0(-t)} B U_0 \right) + \frac{1}{2} \text{Tr} \left(\rho_0 U_0^\dagger B \underbrace{U_0 A U_0^\dagger}_{=A_0(-t)} U_0 \right) \\ &= \frac{1}{2} \text{Tr} \left(\underbrace{U_0 \rho_0 U_0^\dagger}_{=\rho_0} A_0(-t) B \right) + \frac{1}{2} \text{Tr} \left(\underbrace{U_0 \rho_0 U_0^\dagger}_{=\rho_0} B A_0(-t) \right) \\ &= \frac{1}{2} \text{Tr} \left(\rho_0 (A_0(-t) B + B A_0(-t)) \right) \\ &= G_{BA}(-t). \end{aligned} \quad (7.77)$$

On en conclut

$$\tilde{G}_{AB}(\omega) = \int_{\mathbb{R}} dt G_{BA}(-t) e^{i\omega t} = \tilde{G}_{BA}(-\omega), \quad (7.78)$$

et donc, avec (7.76)

$$\tilde{G}_{AB}(\omega) = \tilde{G}_{BA}^*(\omega). \quad (7.79)$$

En particulier, $\tilde{G}_{AA}(\omega)$ est réelle et positive. La positivité se voit en remarquant que $G_{AA}(t)$ est définie positive : pour toute suite de coefficients $c_i \in \mathbb{C}$ on a

$$\sum_{i,j=1}^n c_i c_j^* G_{AA}(t_i - t_j) = \text{Tr} \left[\rho_0 \left(\sum_{i=1}^n c_i A_0(t_i) \right) \left(\sum_{i=1}^n c_i A_0(t_i) \right)^\dagger \right] > 0. \quad (7.80)$$

En effet, utilisant la stationnarité de ρ_0 comme dans (7.77)

$$G_{AA}(t_1 - t_2) = \frac{1}{2} \text{Tr} \left(\rho_0 (A_0(t_1)A_0(t_2) + A_0(t_2)A_0(t_1)) \right), \quad (7.81)$$

ce qui conduit à (7.80).

Il est maintenant possible d'énoncer le *théorème de fluctuation-dissipation* sous sa forme la plus générale :

$$\boxed{\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{2i} \left(\tilde{\chi}_{BA}(\omega + i\varepsilon) - \tilde{\chi}_{AB}^*(\omega + i\varepsilon) \right) = \frac{1}{\hbar} \operatorname{th} \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) \tilde{G}_{AB}(\omega).} \quad (7.82)$$

Dans le cas particulier $A = B$, on trouve

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \operatorname{Im} (\chi_{AA}(\omega + i\varepsilon)) = \frac{1}{\hbar} \operatorname{th} \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) \tilde{G}_{AA}(\omega) > 0, \quad \omega > 0. \quad (7.83)$$

On sait que la partie imaginaire de la fonction de réponse est liée à la dissipation d'énergie, donc l'équation (7.83) relie la dissipation (membre de gauche) aux fluctuations (membre de droite). De plus, on retrouve le fait que $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \operatorname{Im} (\chi_{AA}(\omega + i\varepsilon)) > 0$, c'est-à-dire que le système absorbe de l'énergie sous l'effet de la perturbation, comme discuté à la page 145. Si A est différent de B mais que A et B ont tous deux même parité sous le renversement du temps (en absence de champ magnétique), la fonction de réponse est symétrique sous l'échange de A et B (voir plus loin la relation (7.133)). Dans ce cas le premier membre du théorème de fluctuation-dissipation s'identifie encore à $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \operatorname{Im} (\chi_{AB}(\omega + i\varepsilon))$. En principe, on pourrait calculer $\operatorname{Im} (\tilde{\chi}_{AB}(\omega))$ à partir de la fonction de corrélation d'équilibre $\tilde{G}_{AB}(\omega)$ et retrouver $\operatorname{Re} (\tilde{\chi}_{AB}(\omega))$ par les relations de Kramers-Kronig, et ainsi réduire le calcul de la fonction de réponse à celui des fluctuations à l'équilibre. La difficulté est que le calcul de $G_{AB}(\omega)$ nécessite celui de l'évolution microscopique, ce qui n'est en général pas possible, et on doit faire des approximations et des modèles à ce niveau.

À ce propos, citons la remarque de Onsager (1931) : Si un système est dans un état hors-équilibre au temps t_0 , il "ne sait pas" si cet état hors équilibre résulte d'une action extérieure ou d'une fluctuation spontanée. Son évolution de retour à l'équilibre sera la même dans les deux cas (pour peu que la déviation de l'équilibre soit suffisamment petite).

Preuve (Théorème de fluctuation-dissipation) Lorsque le volume du système étudié est fini le spectre de l'hamiltonien H_0 est discret. Soit une base $\{|n\rangle\}_n$ qui diagonalise H_0 , $H_0 |n\rangle = E_n |n\rangle$.⁴ En développant l'expression microscopique (7.72) de la fonction de réponse dans la base $\{|n\rangle\}_n$ on a

$$\chi_{AB}(t) = \frac{i}{\hbar} \sum_n \langle n | [B, \rho_0] A_0(t) | n \rangle. \quad (7.84)$$

⁴ n est une notation générique pour l'ensemble des nombres quantiques nécessaires à la caractérisation du spectre. Les énergies E_n sont répétées autant de fois que leur multiplicité l'exige.

Insérons une relation de fermeture $\sum_m |m\rangle \langle m| = \mathbb{1}$ dans (7.84), alors avec $\rho_0 = \frac{1}{Q} e^{-\beta H_0}$ et $Q = \text{Tr} (e^{-\beta H_0})$

$$\begin{aligned}
\chi_{AB}(t) &= \frac{i}{\hbar} \sum_{n,m} \langle n| [B, \rho_0] |m\rangle \langle m| A_0(t) |n\rangle \\
&= \frac{i}{\hbar} \sum_{n,m} \left(\underbrace{\langle n| B \rho_0 |m\rangle - \langle n| \rho_0 B |m\rangle}_{=\langle n|B|m\rangle \frac{1}{Q} (e^{-\beta E_m} - e^{-\beta E_n})}} \right) \underbrace{\langle m| U_0^\dagger(t) A U_0(t) |n\rangle}_{=\langle m|A|n\rangle e^{i\frac{t}{\hbar}(E_m - E_n)}} \\
&= \frac{i}{\hbar} \sum_{n,m} \langle n| B |m\rangle \langle m| A |n\rangle e^{-i\frac{t}{\hbar}(E_n - E_m)} \frac{1}{Q} e^{-\beta E_n} \left(e^{\beta E_n - \beta E_m} - 1 \right) \\
&= \frac{i}{\hbar} \sum_{n,m} \langle n| B |m\rangle \langle m| A |n\rangle e^{-it\omega_{nm}} \frac{1}{Q} e^{-\beta E_n} \left(e^{\beta \hbar \omega_{nm}} - 1 \right), \tag{7.85}
\end{aligned}$$

où on a posé $\omega_{nm} = \frac{1}{\hbar}(E_n - E_m)$ dans le dernier passage. Ainsi la transformée de Fourier de la fonction de réponse est

$$\begin{aligned}
\tilde{\chi}_{AB}(\omega + i\varepsilon) &= \int_0^\infty dt e^{i(\omega + i\varepsilon)t} \chi_{AB}(t) \\
&\stackrel{(7.85)}{=} \frac{i}{\hbar} \sum_{n,m} \langle n| B |m\rangle \langle m| A |n\rangle \frac{1}{Q} e^{-\beta E_n} \left(e^{\beta \hbar \omega_{nm}} - 1 \right) \int_0^\infty dt e^{i(\omega + i\varepsilon - \omega_{nm})t} \\
&= \frac{1}{\hbar} \sum_{n,m} \langle n| B |m\rangle \langle m| A |n\rangle \frac{1}{Q} e^{-\beta E_n} \left(e^{\beta \hbar \omega_{nm}} - 1 \right) \frac{-1}{\omega + i\varepsilon - \omega_{nm}}. \tag{7.86}
\end{aligned}$$

L'équation (7.86) implique

$$\tilde{\chi}_{AB}^*(\omega + i\varepsilon) = \frac{1}{\hbar} \sum_{n,m} \langle n| A |m\rangle \langle m| B |n\rangle \frac{1}{Q} e^{-\beta E_n} \left(e^{\beta \hbar \omega_{nm}} - 1 \right) \frac{-1}{\omega - i\varepsilon - \omega_{nm}} \tag{7.87}$$

ainsi que

$$\tilde{\chi}_{BA}(\omega + i\varepsilon) = \frac{1}{\hbar} \sum_{n,m} \langle n| A |m\rangle \langle m| B |n\rangle \frac{1}{Q} e^{-\beta E_n} \left(e^{\beta \hbar \omega_{nm}} - 1 \right) \frac{-1}{\omega + i\varepsilon - \omega_{nm}}. \tag{7.88}$$

Avec (7.87) et (7.88) on obtient

$$\begin{aligned}
&\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{2i} \left(\tilde{\chi}_{BA}(\omega + i\varepsilon) - \tilde{\chi}_{AB}^*(\omega + i\varepsilon) \right) \\
&= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\hbar} \sum_{n,m} \langle n| A |m\rangle \langle m| B |n\rangle \frac{1}{Q} e^{-\beta E_n} \left(e^{\beta \hbar \omega_{nm}} - 1 \right) \times \\
&\quad \times \frac{1}{2i} \left(\frac{-1}{\omega + i\varepsilon - \omega_{nm}} + \frac{1}{\omega - i\varepsilon - \omega_{nm}} \right) \\
&= \frac{1}{\hbar} \sum_{n,m} \langle n| A |m\rangle \langle m| B |n\rangle \frac{1}{Q} e^{-\beta E_n} \left(e^{\beta \hbar \omega_{nm}} - 1 \right) \underbrace{\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\varepsilon}{(\omega - \omega_{nm})^2 + \varepsilon^2}}_{=\pi \delta(\omega - \omega_{nm})} \\
&= \frac{\pi}{\hbar} \left(e^{\beta \hbar \omega} - 1 \right) \sum_{n,m} \langle n| A |m\rangle \langle m| B |n\rangle \frac{1}{Q} e^{-\beta E_n} \delta(\omega - \omega_{nm}). \tag{7.89}
\end{aligned}$$

Pour achever la preuve, il faut montrer que $\tilde{G}_{AB}(\omega)$ a une forme similaire au membre de droite de (7.89). En procédant de façon analogue

$$\begin{aligned} G_{AB}(t) &= \frac{1}{2} \text{Tr} \left(\rho_0 (A B_0(t) + B_0(t) A) \right) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{n,m} \langle n|A|m\rangle \langle m|B|n\rangle \frac{1}{Q} e^{-\beta E_n} e^{-i\omega_{nm}t} \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{n,m} \langle n|B|m\rangle \langle m|A|n\rangle \frac{1}{Q} e^{-\beta E_n} e^{i\omega_{nm}t}, \end{aligned} \quad (7.90)$$

en intervertissant dans le deuxième terme du membre de droite de (7.90) les indices de sommation muets $n \leftrightarrow m$ et avec l'identité $-\beta E_m = -\beta E_n + \beta \hbar \omega_{nm}$ l'équation (7.90) devient

$$G_{AB}(t) = \sum_{n,m} \langle n|A|m\rangle \langle m|B|n\rangle \frac{1}{Q} e^{-\beta E_n} e^{-i\omega_{nm}t} \left(\frac{1 + e^{\beta \hbar \omega_{nm}}}{2} \right). \quad (7.91)$$

La transformée de Fourier de $G_{AB}(t)$ est donc

$$\begin{aligned} \tilde{G}_{AB}(\omega) &= \int_{\mathbb{R}} dt e^{i\omega t} G_{AB}(t) \\ &\stackrel{(7.91)}{=} \sum_{n,m} \langle n|A|m\rangle \langle m|B|n\rangle \frac{1}{Q} e^{-\beta E_n} \left(\frac{1 + e^{\beta \hbar \omega_{nm}}}{2} \right) \underbrace{\int_{\mathbb{R}} dt e^{i(\omega - \omega_{nm})t}}_{=2\pi\delta(\omega - \omega_{nm})} \\ &= \pi \left(1 + e^{\beta \hbar \omega} \right) \sum_{n,m} \langle n|A|m\rangle \langle m|B|n\rangle \frac{1}{Q} e^{-\beta E_n} \delta(\omega - \omega_{nm}). \end{aligned} \quad (7.92)$$

En comparant (7.89) à (7.92) on trouve

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{2i} \left(\tilde{\chi}_{BA}(\omega + i\varepsilon) - \tilde{\chi}_{AB}^*(\omega + i\varepsilon) \right) = \frac{1}{\hbar} \frac{e^{\beta \hbar \omega} - 1}{e^{\beta \hbar \omega} + 1} \tilde{G}_{AB}(\omega) = \frac{1}{\hbar} \text{th} \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) \tilde{G}_{AB}(\omega) \quad (7.93)$$

qui est la relation (7.82), et achève la preuve. \blacksquare

Remarque Cette démonstration s'applique à un système quantique enclos dans un volume fini. Le caractère discret du spectre se manifeste alors par le fait que $\tilde{G}_{AB}(\omega)$ n'est pas une fonction régulière de ω , mais une somme de fonctions de Dirac centrées sur les différences d'énergies propres ω_{nm} (voir (7.92)). Pour recouvrer la régularité de $\tilde{G}_{AB}(\omega)$ et la décroissance temporelle mentionnée avant (7.75), il est nécessaire de prendre la limite du volume infini (limite thermodynamique) de l'expression (7.92). Ce n'est que dans l'idéalisation d'un système infini que l'on peut obtenir une relaxation temporelle des fluctuations au sens strict (l'énergie peut alors être dissipée à l'infini). Ainsi il faut comprendre le théorème de fluctuation-dissipation dans le sens suivant : les expressions en jeu doivent d'abord être calculées à volume fini puis il faut prendre la limite thermodynamique et finalement la limite $\varepsilon \rightarrow 0$. \diamond

7.4.1 Exemple : théorie de Langevin

Il n'est pas aisé de donner un exemple explicite à la théorie générale, car il faudrait pouvoir résoudre la dynamique microscopique à grand nombre de degrés de liberté. On peut cependant l'illustrer dans le cadre de la théorie de Langevin pour lequel toutes les grandeurs d'intérêt peuvent être calculées explicitement. On considère une particule soumise à un bruit blanc $f(t)$ et à une force extérieure donnée $F(t)$

$$\frac{d}{dt}v(t) = -\gamma v(t) + \sqrt{\frac{2\gamma}{\beta m}}f(t) + \frac{1}{m}F(t), \quad (7.94)$$

$$\langle f(t_1)f(t_2) \rangle = \delta(t_1 - t_2), \quad (7.95)$$

avec $\beta = (k_B T)^{-1}$. On définit la fonction de réponse $\chi(t)$ de la vitesse à la force extérieure (la *mobilité*) par

$$\langle v(t) \rangle = \int_{\mathbb{R}} dt' \chi(t - t') F(t'). \quad (7.96)$$

Le système Σ consiste donc en la particule environnée du fluide dans laquelle elle se meut : sa dynamique est le processus d'Ornstein-Uhlenbeck et la perturbation est la force $F(t)$. Notons qu'ici la dissipation est introduite phénoménologiquement par le coefficient de friction γ .

(i) On va commencer par montrer que

$$\tilde{\chi}(\omega) = \int_{\mathbb{R}} dt e^{i\omega t} \chi(t) = \frac{1}{m} \frac{1}{\gamma - i\omega}. \quad (7.97)$$

Pour cela remarquons que la vitesse moyenne obéit à l'équation

$$\frac{d}{dt} \langle v(t) \rangle \stackrel{(7.94)}{=} -\gamma \langle v(t) \rangle + \frac{1}{m} F(t), \quad (7.98)$$

car $\langle f \rangle = 0$. Écrivons les relations (7.98) et (7.96) dans la représentation de Fourier

$$-i\omega \langle \tilde{v} \rangle(\omega) = -\gamma \langle \tilde{v} \rangle(\omega) + \frac{1}{m} \tilde{F}(\omega), \quad (7.99)$$

$$\langle \tilde{v} \rangle(\omega) = \tilde{\chi}(\omega) \tilde{F}(\omega). \quad (7.100)$$

Le résultat (7.97) suit lorsqu'on résout ces équations pour $\tilde{\chi}(\omega)$.

(ii) Montrons à présent la relation de fluctuation-dissipation

$$\text{Im}(\tilde{\chi}(\omega)) = \frac{\beta\omega}{2\gamma} \tilde{G}(\omega), \quad (7.101)$$

où

$$\tilde{G}(\omega) = \int_{\mathbb{R}} dt e^{i\omega t} \langle v(t)v(0) \rangle \quad (7.102)$$

est la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation des vitesses. Pour cela, on se souvient que la fonction d'autocorrélation des vitesses dans la théorie de Langevin est donnée par (voir (3.30))

$$\langle v(t)v(0) \rangle = \frac{1}{\beta m} e^{-\gamma|t|}, \quad (7.103)$$

d'où

$$\begin{aligned}
\tilde{G}(\omega) &= \frac{1}{\beta m} \int_{\mathbb{R}} dt e^{i\omega t} e^{-\gamma|t|} \\
&= \frac{1}{\beta m} \int_{-\infty}^0 dt e^{(\gamma+i\omega)t} + \frac{1}{\beta m} \int_0^{\infty} dt e^{-(\gamma-i\omega)t} \\
&= \frac{1}{\beta m} \left(\frac{1}{\gamma+i\omega} + \frac{1}{\gamma-i\omega} \right) \\
&= \frac{2}{\beta m} \frac{\gamma}{\gamma^2 + \omega^2},
\end{aligned} \tag{7.104}$$

or de (7.97) on a

$$\text{Im}(\tilde{\chi}(\omega)) = \frac{1}{m} \text{Im} \left(\frac{1}{\gamma-i\omega} \right) = \frac{1}{m} \frac{\omega}{\gamma^2 + \omega^2}, \tag{7.105}$$

ce qui conduit par comparaison de (7.104) et (7.105) au résultat (7.101).

(iii) On définit le coefficient de diffusion D par

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle x^2(t) \rangle}{2t} = D. \tag{7.106}$$

On va voir que $D = \frac{1}{2} \tilde{G}(\omega = 0)$, ce qui va permettre de retrouver la relation de Einstein $D = \frac{1}{\beta m \gamma}$. Pour ce faire, puisque $x(t) = \underbrace{x(0)}_{=0} + \int_0^t dt_1 v(t_1)$, alors

$$\begin{aligned}
\frac{\langle x^2(t) \rangle}{2t} &= \frac{1}{2t} \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \langle v(t_1)v(t_2) \rangle \\
&= \frac{1}{t} \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \langle v(0)v(t_1-t_2) \rangle \\
&= \frac{1}{t} \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \langle v(0)v(t_2) \rangle,
\end{aligned} \tag{7.107}$$

d'où en prenant la limite $t \rightarrow \infty$

$$\begin{aligned}
\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle x^2(t) \rangle}{2t} &\stackrel{(7.107)}{=} \int_0^{\infty} dt \langle v(0)v(t) \rangle \\
&\stackrel{(7.103)}{=} \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}} dt \langle v(0)v(t) \rangle \\
&\stackrel{(7.102)}{=} \frac{1}{2} \tilde{G}(\omega = 0).
\end{aligned} \tag{7.108}$$

D'où en insérant (7.104) dans (7.108)

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle x^2(t) \rangle}{2t} = \frac{1}{\beta m \gamma} = D. \tag{7.109}$$

On voit clairement dans ce cas comment le théorème de fluctuation-dissipation généralise la relation de Einstein trouvée au début du cours.

7.4.2 Microréversibilité et symétries de la fonction de réponse

L'invariance sous le renversement du temps de la dynamique microscopique, qui entraîne la symétrie $L_{\alpha\beta} = L_{\beta\alpha}$ des coefficients cinétiques (voir le chapitre 5), a des conséquences analogues sur la fonction de réponse : elle implique que l'on peut interchanger les rôles de A et B . Pour le voir, on va brièvement définir l'opération de *renversement du temps* en mécanique quantique. De façon analogue à la définition classique (5.10), elle est réalisée par un opérateur T sur l'espace des états quantiques tel que

$$\begin{cases} T^\dagger q T = q, \\ T^\dagger p T = -p. \end{cases} \quad (7.110)$$

Lorsqu'il n'y a pas de spin, on peut définir $T = C$ comme la conjugaison complexe des fonctions d'onde dans la représentation de Schrödinger

$$C\psi = \psi^*. \quad (7.111)$$

On en conclut que C est antilinéaire

$$C(\lambda\varphi + \mu\psi) = \lambda^* C\varphi + \mu^* \psi. \quad (7.112)$$

L'adjoint d'un opérateur antilinéaire A est défini en général par

$$\langle \psi | A\varphi \rangle = \langle A^\dagger \psi | \varphi \rangle^* = \langle \varphi | A^\dagger \psi \rangle. \quad (7.113)$$

En appliquant (7.113) à T on obtient pour tout φ

$$\int_{\mathbb{R}} dx \psi^*(C\varphi) = \int_{\mathbb{R}} dx \psi^* \varphi^* = \int_{\mathbb{R}} dx \varphi^*(C^\dagger \psi), \quad (7.114)$$

ce qui montre qu'également

$$C^\dagger \psi = \psi^*. \quad (7.115)$$

Ainsi $C = C^\dagger$ est autoadjoint, (anti)unitaire $CC^\dagger = C^\dagger C = \mathbb{1}$, et idempotent $C^2 = \mathbb{1}$. Puisque $p = -i\hbar \frac{d}{dx}$ est purement imaginaire et que $q = x$ est purement réel, on vérifie que C a bien l'action (7.110).

Un hamiltonien est *invariant sous le renversement du temps* si

$$C^\dagger H C = H. \quad (7.116)$$

L'évolution $U(t) = e^{-i\frac{t}{\hbar}H}$ engendrée par H se transforme donc comme

$$C^\dagger U(t) C = U(-t). \quad (7.117)$$

Si la particule porte un spin S , on désire que S se transforme comme un moment angulaire $\mathbf{p} \wedge \mathbf{q}$, donc $S \rightarrow -S$ sous l'opération de renversement du temps. Par exemple, pour un spin 1/2 dans la représentation des matrices de Pauli $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ où σ_x, σ_z sont réelles et σ_y est imaginaire pur, on a avec (7.111)

$$\begin{cases} C^\dagger \sigma_x C = \sigma_x, \\ C^\dagger \sigma_y C = -\sigma_y, \\ C^\dagger \sigma_z C = \sigma_z. \end{cases} \quad (7.118)$$

Pour changer globalement le signe de σ , on peut encore adjoindre à C une rotation $e^{-i\frac{\pi}{2}\sigma_y}$ d'angle π autour de la direction \hat{y} qui transforme σ_x, σ_z en $-\sigma_x, -\sigma_z$. Dans ce cas l'opérateur de renversement du temps est

$$T = e^{-i\frac{\pi}{2}\sigma_y} C, \quad (7.119)$$

et satisfait aux mêmes propriétés déjà énoncées pour C .

Considérons des observables A et B qui ont des parités bien définies sous l'application de l'opérateur de renversement de temps T

$$T^\dagger A T = \varepsilon_A A, \quad T^\dagger B T = \varepsilon_B B, \quad \varepsilon_A, \varepsilon_B = \pm 1, \quad (7.120)$$

par exemple une densité ($\varepsilon = 1$) ou un courant ($\varepsilon = -1$). En utilisant $T^\dagger T = \mathbb{1}$, $T^\dagger \rho_0 T = \rho_0$ ainsi que $T^\dagger U_0(t) T = U_0(-t)$

$$\begin{aligned} G_{AB}(t) &= \frac{1}{2} \text{Tr} \left(\rho_0 (A B_0(t) + B_0(t) A) \right) \\ &= \frac{1}{2} \text{Tr} \left(\underbrace{T^\dagger \rho_0 T}_{=\rho_0} T^\dagger (A T T^\dagger B(t) + B(t) T T^\dagger A) T \right) \\ &= \frac{1}{2} \text{Tr} \left(\rho_0 \left(\underbrace{T^\dagger A T}_{=\varepsilon_A A} T^\dagger U_0^\dagger B U_0 T + T^\dagger U_0^\dagger B U_0 T \underbrace{T^\dagger A T}_{=\varepsilon_A A} \right) \right) \\ &= \frac{1}{2} \text{Tr} \left(\rho_0 \varepsilon_A \left(\underbrace{A T^\dagger U_0^\dagger T}_{=U_0} \underbrace{T^\dagger B T}_{=\varepsilon_B B} \underbrace{T^\dagger U_0 T}_{=U_0^\dagger} + \underbrace{T^\dagger U_0^\dagger T}_{=U_0} \underbrace{T^\dagger B T}_{=\varepsilon_B B} \underbrace{T^\dagger U_0 T}_{=U_0^\dagger} A \right) \right) \\ &= \frac{1}{2} \text{Tr} \left(\rho_0 \varepsilon_A \varepsilon_B (A B_0(-t) + B_0(-t) A) \right) \\ &= \varepsilon_A \varepsilon_B G_{AB}(-t), \end{aligned} \quad (7.121)$$

puis en tenant compte de (7.77)

$$G_{AB}(t) = \varepsilon_A \varepsilon_B G_{BA}(t), \quad (7.122)$$

et finalement après transformée de Fourier

$$\tilde{G}_{AB}(\omega) = \varepsilon_A \varepsilon_B \tilde{G}_{BA}(\omega). \quad (7.123)$$

Le théorème de fluctuation-dissipation (7.82) et (7.123) impliquent

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{2i} \left(\tilde{\chi}_{BA}(\omega + i\varepsilon) - \tilde{\chi}_{AB}^*(\omega + i\varepsilon) \right) = \frac{1}{\hbar} \text{th} \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) \varepsilon_A \varepsilon_B \tilde{G}_{BA}(\omega), \quad (7.124)$$

en échangeant les rôles de A et B dans (7.124)

$$\varepsilon_A \varepsilon_B \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{2i} \left(\tilde{\chi}_{AB}(\omega + i\varepsilon) - \tilde{\chi}_{BA}^*(\omega + i\varepsilon) \right) = \frac{1}{\hbar} \text{th} \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) \tilde{G}_{AB}(\omega). \quad (7.125)$$

Le membre de droite de (7.125) étant égal à celui de l'équation (7.82) du théorème de fluctuation-dissipation, on égale les membres de gauche pour obtenir

$$\tilde{\chi}_{BA}(\omega + i\varepsilon) - \tilde{\chi}_{AB}^*(\omega + i\varepsilon) = \varepsilon_A \varepsilon_B \left(\tilde{\chi}_{AB}(\omega + i\varepsilon) - \tilde{\chi}_{BA}^*(\omega + i\varepsilon) \right). \quad (7.126)$$

Par la suite, on entend comme d'habitude que $\chi_{AB}(\omega) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \chi_{BA}(\omega + i\varepsilon)$, $\omega \in \mathbb{R}$.

(i) $\varepsilon_A \varepsilon_B = 1$. L'équation (7.126) implique

$$\begin{aligned} \underbrace{\tilde{\chi}_{BA}(\omega) + \tilde{\chi}_{BA}^*(\omega)}_{=2\operatorname{Re}(\tilde{\chi}_{BA}(\omega))} &= \underbrace{\tilde{\chi}_{AB}(\omega) + \tilde{\chi}_{AB}^*(\omega)}_{=2\operatorname{Re}(\tilde{\chi}_{AB}(\omega))} \\ \implies \operatorname{Re}(\tilde{\chi}_{BA}(\omega)) &= \operatorname{Re}(\tilde{\chi}_{AB}(\omega)), \end{aligned} \quad (7.127)$$

et comme il y a égalité des parties réelles les équations de Kramers-Kronig (7.43) et (7.44) impliquent l'égalité des parties imaginaires

$$\operatorname{Im}(\tilde{\chi}_{BA}(\omega)) = \operatorname{Im}(\tilde{\chi}_{AB}(\omega)), \quad (7.128)$$

d'où

$$\tilde{\chi}_{AB}(\omega) = \tilde{\chi}_{BA}(\omega). \quad (7.129)$$

(ii) $\varepsilon_A \varepsilon_B = -1$. L'équation (7.126) implique

$$\begin{aligned} \underbrace{\tilde{\chi}_{BA}(\omega) - \tilde{\chi}_{BA}^*(\omega)}_{=2i\operatorname{Im}(\tilde{\chi}_{BA}(\omega))} &= -\underbrace{(\tilde{\chi}_{AB}(\omega) - \tilde{\chi}_{AB}^*(\omega))}_{=2i\operatorname{Im}(\tilde{\chi}_{AB}(\omega))} \\ \implies \operatorname{Im}(\tilde{\chi}_{BA}(\omega)) &= -\operatorname{Im}(\tilde{\chi}_{AB}(\omega)), \end{aligned} \quad (7.130)$$

et comme il y a égalité à la parité près des parties imaginaires les équations de Kramers-Kronig (7.43) et (7.44) impliquent que les parties réelles sont également antisymétriques

$$\operatorname{Re}(\tilde{\chi}_{BA}(\omega)) = -\operatorname{Re}(\tilde{\chi}_{AB}(\omega)), \quad (7.131)$$

d'où

$$\tilde{\chi}_{AB}(\omega) = -\tilde{\chi}_{BA}(\omega). \quad (7.132)$$

Pour résumer, et incluant encore l'effet d'un champ magnétique \mathbf{B} ,

$$\boxed{\tilde{\chi}_{AB}(\omega, \mathbf{B}) = \varepsilon_A \varepsilon_B \tilde{\chi}_{BA}(\omega, -\mathbf{B})}, \quad (7.133)$$

relations analogues à celles (5.55) pour les coefficients cinétiques. Il y a toutefois une différence dans la nature de leurs dérivations. Les relations (5.55) sont très générales, incluant des transports de chaleur et de masse qui ne sont pas générés par des champs extérieurs, mais par des forces thermodynamiques. Par contre, leur démonstration est soumise à certaines hypothèses sur la dynamique macroscopique et les fluctuations. La démonstration de (7.133) à partir de la dynamique microscopique ne fait appel à aucune hypothèse intermédiaire, mais les relations (7.133) ont une application plus limitée dans le sens que les observables A et B doivent pouvoir être couplées à des champs extérieurs (par exemple électrique, magnétique) dans l'hamiltonien microscopique.

7.5 Formules de Kubo

La formule de Kubo exprime à nouveau la fonction de réponse $\chi_{AB}(t)$ en terme des corrélations temporelles de A et B à l'équilibre. La forme est un peu différente que le théorème de fluctuation-dissipation, mais il s'agit d'une variation sur le même thème. L'idée est d'exploiter l'analogie entre les formes exponentielles de l'opérateur statistique $e^{-\beta H}$ et l'évolution quantique $U_0(t) = e^{-i\frac{t}{\hbar}H_0}$, où H_0 désigne l'hamiltonien (conservatif) du système en

l'absence de perturbation extérieure. On voit que le premier s'obtient comme prolongement analytique du second au temps imaginaire $t = -i\hbar\tau$, $\tau \in \mathbb{R}$,

$$e^{-\tau H_0} = U_0(-i\hbar\tau). \quad (7.134)$$

Si $B_0(t) = U_0^\dagger(t) B U_0(t)$ est l'évolution temporelle de l'observable B , son prolongement est

$$B_0(-i\hbar\tau) = e^{\tau H_0} B e^{-\tau H_0}, \quad (7.135)$$

dont on intègre par rapport à τ sa dérivée respective à τ pour obtenir

$$\begin{aligned} \int_0^\beta d\tau \frac{d}{d\tau} B_0(-i\hbar\tau) &= B(-i\hbar\tau)|_0^\beta \\ &\stackrel{(7.135)}{=} e^{\tau H_0} B e^{-\tau H_0} \Big|_0^\beta \\ &= e^{\beta H_0} B e^{-\beta H_0} - B. \end{aligned} \quad (7.136)$$

En multipliant (7.136) à gauche par $\rho_0 = \frac{1}{Q} e^{-\beta H_0}$ on a

$$\rho_0 \int_0^\beta d\tau \frac{d}{d\tau} B_0(-i\hbar\tau) = [B, \rho_0], \quad (7.137)$$

et après le changement de variables $s = -i\hbar\tau$

$$\rho_0 \int_0^\beta d\tau \frac{d}{ds} B_0(s) \Big|_{s=-i\hbar\tau} = \frac{i}{\hbar} [B, \rho_0]. \quad (7.138)$$

En multipliant l'opérateur (7.138) par $A_0(t)$ on a

$$\rho_0 \int_0^\beta d\tau \frac{d}{ds} B_0(s) \Big|_{s=-i\hbar\tau} A_0(t) = \frac{i}{\hbar} [B, \rho_0] A_0(t). \quad (7.139)$$

Finalement, on prend la trace de (7.139) en se rappelant de l'expression (7.72) de la fonction de réponse

$$\boxed{\chi_{AB}(t) = \int_0^\beta d\tau \left\langle \frac{d}{ds} B_0(s) \Big|_{s=-i\hbar\tau} A_0(t) \right\rangle}. \quad (7.140)$$

où $\langle \dots \rangle$ désigne la moyenne prise sur l'état d'équilibre ρ_0 , et $U_0(t) = e^{-i\frac{t}{\hbar} H_0}$, $A_0(t) = U_0^\dagger(t) A U_0(t)$. C'est la formule cherchée, elle donne $\chi_{AB}(t)$ en termes d'une valeur moyenne d'équilibre, sans distinguer entre partie réelle et imaginaire comme dans le théorème de fluctuation-dissipation.

7.5.1 Exemple : la conductivité électrique

Nous revenons à l'exemple 2 de la section 7.1, avec N particules de charges e_n et positions \mathbf{q}_n soumis à un champ électrique extérieur $\mathcal{E}(t)$ homogène. La perturbation s'écrit (voir (7.15))

$$H_I(t) = -\mathbf{D} \cdot \mathcal{E}(t), \quad (7.141)$$

avec

$$\mathbf{D} = \sum_{i=1}^N e_i \mathbf{q}_i \quad (7.142)$$

le moment dipolaire total. Nous regardons la réponse du courant total \mathbf{J} au champ extérieur

$$\mathbf{J} = \sum_{i=1}^N e_i \mathbf{v}_i. \quad (7.143)$$

La relation linéaire

$$J_\alpha(t) = \sum_{\beta=1}^3 \int_{\mathbb{R}} dt' \sigma_{\alpha\beta}(t-t') \mathcal{E}_\beta(t') \quad (7.144)$$

définit le tenseur de conductivité $\sigma_{\alpha\beta}(t)$. En appliquant la propriété que la transformée de Fourier du produit de convolution est le produit des transformées de Fourier

$$\tilde{J}_\alpha(\omega) = \sum_{\beta=1}^3 \tilde{\sigma}_{\alpha\beta}(\omega) \tilde{\mathcal{E}}_\beta(\omega). \quad (7.145)$$

Nos deux observables sont donc

$$A = \mathbf{J}, \quad B = \mathbf{D}, \quad (7.146)$$

avec $f(t) = \mathcal{E}(t)$. En remarquant que

$$\frac{d}{ds} \mathbf{D}_0(s) \stackrel{(7.142)}{=} \sum_{i=1}^N e_i \frac{d}{ds} \mathbf{q}_i(s) = \sum_{i=1}^N e_i \mathbf{v}_i(s) \stackrel{(7.143)}{=} \mathbf{J}_0(s), \quad (7.147)$$

la formule de Kubo fournit donc l'expression

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha\gamma}(t) &= \int_0^\beta d\tau \left\langle \frac{d}{ds} D_{0,\alpha}(s) \Big|_{s=-i\hbar\tau} J_{0,\gamma}(t) \right\rangle \\ &\stackrel{(7.147)}{=} \int_0^\beta d\tau \langle J_{0,\alpha}(-i\hbar\tau) J_{0,\gamma}(t) \rangle. \end{aligned} \quad (7.148)$$

La fonction de réponse s'exprime donc en termes des corrélations courant-courant du système à l'équilibre. En passant à la transformée de Fourier

$$\begin{aligned} \tilde{\sigma}_{\alpha\gamma}(\omega) &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_0^\infty dt e^{i(\omega+i\varepsilon)t} \sigma_{\alpha\gamma}(t) \\ &\stackrel{(7.148)}{=} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_0^\beta d\tau \int_0^\infty dt e^{i(\omega+i\varepsilon)t} \langle J_{0,\alpha}(-i\hbar\tau) J_{0,\gamma}(t) \rangle. \end{aligned} \quad (7.149)$$

Dans la limite classique $\hbar \rightarrow 0$

$$\tilde{\sigma}_{\alpha\gamma}(\omega) = \beta \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_0^\infty dt e^{i(\omega+i\varepsilon)t} \langle J_{0,\alpha}(0) J_{0,\gamma}(t) \rangle. \quad (7.150)$$

La conductibilité électrique est donc la transformée de Fourier des corrélations courant-courant. Les formules (7.149) et (7.150) sont le point de départ du calcul de la conductivité sur une base microscopique, la difficulté résidant encore dans l'évaluation des corrélations courant-courant.

Bibliographie

- [DGLR] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, B. Roulet, *Physique Statistique*, Hermann (1993).
- [Ba] F. Bardou, J.-Ph. Bouchaud, A. Aspect, et C. Cohen-Tannoudji, *Lévy Statistics and Laser Cooling*, Cambridge University Press (2002).
- [Bo] J.-Ph. Bouchaud et A. Georges, *Anomalous diffusion in disordered media : statistical mechanisms, models and physical applications*, Physics reports **195**, 127 (1990)..
- [Ei] A. Einstein, *The Collected Papers*, Vol. **2**, J. Stachel Ed., Princeton University Press (1989).
- [Ha] H. Haken, *Synergetics*, Springer (1977).
- [Hu] K. Huang, *Statistical Mechanics*, Chaps 3-6, J. Wiley (1963).
- [Ka] N.G. van Kampen, *Stochastic Process in Physics and Chemistry*, North-Holland (1981).
- [KL] M. Kac, J. Logan, *Fluctuations dans Studies in Statistical Mechanics*, Vol. VIII, Eds. E. Montroll and J. L. Lebowitz, North-Holland (1979).
- [Kr] H. J. Kreuzer, *Nonequilibrium Thermodynamics and its Statistical Foundations*, Clarendon Press, Oxford (1981).
- [KTH] R. Kubo, M. Toda, N. Hashitsume, *Statistical physics II*, Springer (1985).
- [Ma] Ph.A. Martin, *Une initiation à l'intégrale fonctionnelle*, PPUR (1996).
- [Ne] E. Nelson, *Dynamical Theories of Brownian Motion*, Princeton University Press (1967).
- [Nel] Ed. Nelson Wax, *Selected papers on noise and stochastic process*, Dover publications (1954).
- [Re] L.E. Reichl, *A modern Course in Statistical Physics*, Chaps 5-8 and 13-16, Univ. of Texas Press, Austin (1980).
- [Ri] H. Risken, *The Fokker-Plank Equation*, Springer (1984).
- [RL] P. Résibois, M. de Leener, *Classical Kinetic Theory of Fluids*, J. Wiley (1977).
- [Si] B. Simon, *Functional Integration and Quantum Physics*, Academic Press, NY/SF/Lon (1979).
- [Wa] G. Wannier, *Statistical Physics*, part III, J. Wiley (1966).
- [Zw] R. Zwanzig, *Nonequilibrium Statistical Mechanics*, Oxford Univ. Press,(2001)