

## Résumé du cours 1976-77

Le cours de cette année a porté sur l'étude des interactions résonnantes ou quasi-résonnantes d'un atome ou d'une molécule avec une ou plusieurs ondes électromagnétiques intenses.

1) Après un bref rappel des résultats établis au cours de l'année antérieure et une présentation générale des problèmes ~~qui~~ abordés cette année, ainsi que des motivations qui ont guidé un tel choix, on a commencé par présenter un traitement entièrement quantique de l'interaction entre un système à 2 niveaux et un mode de champ électromagnétique, les couplages dissipatifs avec le milieu environnant (émission spontanée, collisions...) étant, dans une première étape, négligés. On s'intéresse donc à l'atome « habillé » (par les photons du mode avec lequel il interagit), non couplé au milieu extérieur.

On introduit ainsi dès le début du cours les paramètres physiques fondamentaux, en particulier la fréquence de Rabi  $\omega_1$  qui caractérise l'oscillation de l'atome entre les 2 états d'énergie sous l'effet du couplage avec l'onde incidente, et on discute les conditions de validité des approximations généralement effectuées dans ce genre de problèmes : approximation à 2 niveaux, approximation du champ tournant, effet des fluctuations quantiques de l'amplitude du champ électrique de l'onde incidente.

A partir de l'expression de l'hamiltonien du système global, on discute ensuite en détail diverses représentations possibles du diagramme d'énergie de l'atome habillé qui seront utiles pour les discussions physiques ultérieures. On montre en particulier comment on peut introduire simplement l'effet Doppler sur ces diagrammes.

2) Comme première application du formalisme précédent, on procède, à partir de ce point de vue, à un rapide survol de la spectroscopie hertzienne. Dans ce domaine de fréquences, il est en effet tout à fait légitime de négliger l'émission spontanée et l'effet Doppler, ce qui simplifie beaucoup les calculs.

En illustrant la discussion par la description d'un certain nombre d'expériences, on présente une interprétation synthétique de divers effets importants de la spectroscopie hertzienne : résonance magnétique ordinaire, balayage adiabatique rapide, effet Autler-Townes, transitions à plusieurs quanta, déplacements radiatifs du type Bloch-Siegert, résonances de cohérence, modification des propriétés magnétiques d'un atome par couplage avec un champ de radiofréquence non résonnant.

L'accent est mis sur les simplifications conceptuelles introduites par le formalisme de l'atome habillé : existence d'un hamiltonien indépendant du temps, ce qui permet de généraliser les avantages du référentiel tournant à des polarisations quelconques de la radiofréquence ; vision globale des diverses résonances observables qui sont reliées à des croisements ou anticroisements apparaissant sur le diagramme d'énergie de l'atome habillé ; interprétation corpusculaire et calcul simple des effets d'ordre supérieur ; compréhension qualitative des phénomènes dans des domaines où aucun calcul perturbatif n'est possible.

3) Avant de passer à l'étude de la spectroscopie optique, il a paru intéressant d'analyser les liens existant entre l'approche entièrement quantique introduite plus haut et de nombreux autres traitements « semi-classiques », où le champ électromagnétique n'est pas quantifié.

On montre d'abord comment les résonances à plusieurs quanta et les résonances de cohérence peuvent être interprétées à partir d'une résolution itérative des équations de Bloch semi-classiques du système. Un double développement des divers éléments de la matrice densité atomique, en série de Fourier d'une part, en puissances du champ électromagnétique d'autre part, permet d'interpréter les résonances en termes de processus faisant intervenir un nombre de plus en plus grand d'interactions avec l'onde incidente. Un tel calcul perturbatif est cependant mal adapté à l'étude des élargissements et déplacements radiatifs.

Cet inconvénient est évité par une résolution directe des équations de récurrence reliant les diverses composantes de Fourier de la matrice densité atomique, en termes de fractions continues. Si l'interprétation physique des expressions obtenues est moins simple, on peut, en tronquant la fraction continue à un ordre donné, obtenir des expressions analytiques reproduisant de manière très précise les formes de raies et bien adaptées au calcul sur ordinateur.

On présente ensuite une approche du problème, basée sur les symétries de l'hamiltonien, à savoir sa périodicité temporelle. On établit l'existence d'un ensemble complet de solutions de l'équation de Schrödinger, rappelant par certains côtés les fonctions de Bloch de la physique des solides (qui sont bien adaptées à la périodicité spatiale du potentiel cristallin). On montre que pour obtenir ces solutions particulières de l'équation de Schrödinger, on est amené à diagonaliser un hamiltonien de dimension infinie, l'hamiltonien de Floquet-Shirley, très voisin de l'hamiltonien de l'atome habillé.

On aborde enfin le problème général de la validité des traitements semi-classiques utilisant une perturbation dépendant du temps dans l'équation de Schrödinger. Il est bien connu en effet que, lorsque 2 systèmes interagissent (ici l'atome et le rayonnement), il apparaît des corrélations entre eux, de sorte

que l'état de chaque système ne peut plus en général être décrit par un vecteur d'état. Or, dans les approches semi-classiques, l'état de l'atome demeure à chaque instant, décrit par un vecteur d'état solution d'une équation de Schrödinger dépendant du temps. A partir de l'approche entièrement quantique, on établit, par 2 méthodes différentes, que la factorisation du vecteur d'état global en un vecteur atomique et un vecteur de rayonnement ne peut subsister au cours du temps que si deux conditions sont remplies : tout d'abord, l'état initial du champ doit être quasi-classique ; ensuite, l'effet de l'émission spontanée doit pouvoir être négligé pendant le temps d'observation.

4) C'est précisément à l'étude du domaine optique, où l'émission spontanée joue un rôle important, qu'est consacré le reste du cours. L'émission spontanée est en particulier à l'origine du phénomène de fluorescence de résonance, c'est-à-dire de l'émission spontanée de rayonnement par un atome excité par une onde incidente résonnante. Le développement spectaculaire des lasers à colorant accordables a permis récemment d'étudier de manière très précise la fluorescence de résonance d'atomes excités par des rayonnements laser intenses, et l'un des buts essentiels du cours a été de présenter, à partir du point de vue de l'atome habillé, une interprétation à la fois simple et quantitative des phénomènes observés.

En associant les fréquences émises aux fréquences de Bohr permises apparaissant dans le diagramme de l'atome habillé, on a montré tout d'abord l'origine de la structure en triplet du spectre de fluorescence. Pour calculer les poids et largeurs des trois composantes de ce spectre, une description plus précise, en termes d'équation pilote, s'impose. On discute en détail les conditions de validité d'une telle équation pilote. Elles reposent essentiellement sur la brièveté du temps de corrélation des fluctuations du vide responsables de l'émission spontanée. On montre également qu'en champ résonnant intense, lorsque la fréquence de Rabi  $\omega_1$  est grande devant la largeur naturelle  $\Gamma$  des niveaux atomiques, il est légitime de négliger le couplage entre éléments de matrice densité évoluant à des fréquences différentes (approximation séculaire), ce qui permet de simplifier considérablement l'équation pilote.

Les équations d'évolution des populations des niveaux d'énergie de l'atome habillé sont alors explicitées. Elles expriment simplement que la population d'un niveau croît par suite de transitions spontanées qui l'alimentent à partir des niveaux supérieurs, et décroît par suite de transitions spontanées vers les niveaux inférieurs. Ces équations sont aisément résolues en tenant compte du caractère quasi-classique du champ. On en déduit plusieurs résultats physiques importants : valeur moyenne et écart quadratique moyen du nombre de photon émis par un atome pendant le temps  $T$  de traversée du faisceau laser par cet atome ; poids des diverses composantes du spectre de fluorescence

qui sont égaux aux nombres de transitions de l'atome habillé s'effectuant à la fréquence correspondante pendant le temps  $T$ .

On s'intéresse ensuite à l'évolution des éléments non-diagonaux de la matrice densité. Comme le diagramme d'énergie de l'atome habillé a une structure périodique, il est nécessaire de tenir compte des couplages introduits par l'émission spontanée entre éléments non diagonaux évoluant à la même fréquence. On montre que ces couplages sont importants car ils modifient de manière appréciable les constantes de temps d'amortissement des diverses composantes de fréquence du dipôle atomique. En prenant l'inverse de ces constantes de temps, on obtient des expressions explicites pour les largeurs des diverses composantes du spectre de fluorescence.

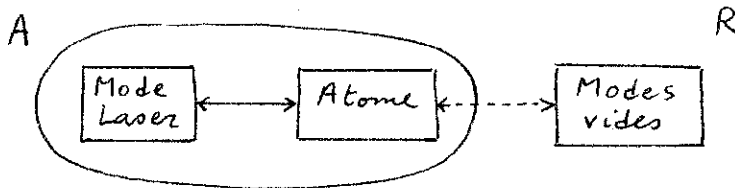
5) On aborde enfin la description, dans le même cadre théorique, de l'effet des collisions que peuvent éventuellement subir les atomes irradiés par le laser résonnant.

On s'attache tout d'abord à établir la structure de l'équation pilote décrivant l'effet des collisions à la limite d'impact. Une telle limite correspond à un temps de collision  $\tau_C$  très court devant la période de Rabi  $1/\omega_1$  et devant l'inverse du désaccord  $|\omega_L - \omega_0|$  entre la fréquence du laser  $\omega_L$  et la fréquence atomique  $\omega_0$ . L'idée physique développée est que le temps de collision  $\tau_C$  est si court que le couplage atome-laser n'a pas le temps de se manifester pendant  $\tau_C$ . L'effet d'une collision élémentaire peut donc se calculer comme si l'atome n'était pas irradié par le laser. Bien sûr, entre deux collisions, l'atome et le laser ont le temps de se coupler, et c'est ce qui impose d'utiliser la base de l'atome habillé. Les termes nouveaux liés à la présence des collisions sont calculés à partir de ce changement de base et interprétés physiquement. On montre en particulier comment ils permettent de comprendre la « fluorescence assistée par collisions », processus responsable de l'apparition de dissymétries dans le spectre de fluorescence et qui a fait l'objet d'études expérimentales récentes.

Lorsque le temps de collision  $\tau_C$  ne peut plus être négligé devant  $1/\omega_1$  ou  $1/|\omega_L - \omega_0|$ , il devient nécessaire de tenir compte du couplage atome-laser pendant la collision elle-même. On présente un calcul approché, au premier ordre en  $\omega_1$ , de l'effet d'une collision, et l'on analyse dans quelles conditions le résultat obtenu coïncide avec celui donné par la formule de Landau. On souligne également le lien étroit avec le résultat de la théorie quasistatique qui consiste à négliger le mouvement des atomes et à considérer les fréquences atomiques modifiées par la présence de perturbateurs fixes.

L'équation pilote

- Point essentiel du cours de l'an dernier : description de l'effet du couplage du système A, atome + mode laser, avec le réservoir R constitué par l'ensemble des autres modes vides.



Ce couplage est responsable de l'amortissement de A. Problème général de la relaxation d'un petit système couplé à un grand réservoir.

- La méthode utilisée l'an dernier pour aborder ce problème est celle de l'équation pilote.

Soit  $\sigma(t)$  l'opérateur densité du système global A + R, dépendant de t dans le point de vue de Schrödinger.

Si l'on s'intéresse aux seules observables de A, leurs valeurs moyennes s'expriment à partir de l'opérateur densité réduit

$$\sigma_A(t) = \text{Tr}_R \sigma(t)$$

obtenue en prenant la trace partielle de  $\sigma(t)$  par rapport à R.

On peut montrer que, moyennant certaines approximations, très bien justifiées pour le problème particulier étudié ici,  $\sigma_A(t)$  obéit à une équation différentielle du 1<sup>er</sup> ordre, appelée équation pilote (cf cours 1975-76).

Cette équation pilote permet d'étudier la relaxation de n'importe quelle observable  $G_A$  de A

$$\langle G_A \rangle(t) = \text{Tr} \sigma_A(t) G_A$$

$$\frac{d}{dt} \langle G_A \rangle(t) = \text{Tr} \left[ G_A \frac{d}{dt} \sigma_A(t) \right]$$

On étudie ainsi l'évolution des valeurs moyennes à 1 temps.

Les fonctions de corrélations

- La plupart des observations expérimentales faites sur un système A sont reliées, directement ou indirectement, à des fonctions de corrélation d'observables de A.

Adoptons le point de vue de Heisenberg. L'opérateur densité  $\sigma$  du système est alors indépendant du temps. Par contre, les observables dépendent maintenant du temps. Soient  $M_A(t)$  et  $N_A(t')$  2 observables de A. leur fonction de corrélation s'écrit :

$$\langle M_A(t) N_A(t') \rangle = \text{Tr} [\sigma M_A(t) N_A(t')] ]$$

C'est la valeur moyenne du produit (et non le produit des valeurs moyennes!) des 2 observables de A correspondant à 2 instants différents.

- $M_A(t) - \langle M_A(t) \rangle$  représente la fluctuation de  $M_A$  par rapport à sa valeur moyenne à l'instant  $t$ . Le fait que  $\langle M_A(t) N_A(t') \rangle$  soit en général différent de  $\langle M_A(t) \rangle \langle N_A(t') \rangle$  indique que les fluctuations de  $M_A$  à l'instant  $t$  et celles de  $N_A$  à l'instant  $t'$  sont en général corrélées.
- Problème important : comment calculer les fonctions de corrélation ?

### Equations de Heisenberg

- Au lieu d'essayer de calculer les fonctions de corrélation à partir de l'équation pilote, qui est bien adaptée au point de vue de Schrödinger et aux moyennes à un temps, (voir cependant cours 1975-76 pages XI-6 à XI-9), on peut partir des équations de Heisenberg décrivant l'évolution des divers observables.

$$\frac{d}{dt} M(t) = \frac{1}{i\hbar} [M(t), H]$$

où  $H$  est l'hamiltonien du système. Possibilité de multiplier les 2 membres de cette équation par  $N(t')$ , puis de prendre la valeur moyenne pour obtenir  $\frac{d}{dt} \langle M(t) N(t') \rangle$ .

- En réalité, le problème est très compliqué, car les observables de  $A$  sont couplés aux très nombreuses observables de  $R$ . Très grand nombre d'équations couplées. Peut-on néanmoins extraire de ces équations des résultats et de interprétations physiques simples ?

### Réduction des équations de Heisenberg en équations de Langevin.

- Situation analogue en Physique classique : modèle de Langevin du mouvement Brownien.

Pour décrire le mouvement d'une particule lourde immergée dans un fluide, on remplace l'effet des chocs des molécules du fluide par une force de friction et une force aléatoire la force de Langevin. Moyennant certaines hypothèses simples sur les propriétés stochastiques de cette force de Langevin, on arrive à bien rendre compte du mouvement brownien de la particule.

- On peut alors se demander s'il n'est pas possible de réduire le très grand nombre d'équations de Heisenberg couplées en un plus petit nombre d'équations relatives aux seules observables de  $A$ , l'effet de  $R$  se réduisant à une force de friction + une force de Langevin.

- Problèmes .

Peut-on arriver à un tel résultat en partant des équations exactes du mouvement ?

Si oui, peut-on préciser les propriétés de la force de Langevin, les liens éventuels entre cette force et la force de friction ?

Peut-on calculer simplement les fonctions de corrélation, éventuellement moyennant certaines approximations justifiées ?

- Objet du cours de cette année

Essayer de répondre à ces diverses questions, dont l'intérêt dépasse le cadre des problèmes d'optique quantique considérés initialement, en partant de modèles phénoménologiques (modèle de Langevin) ou de résultats perturbatifs, (réponse linéaire) simple pour arriver à des théories plus élaborées (théorie de Mori).

En diducire une justification précise de certains résultats présentés comme plausibles l'an dernier mais non démontrés.

Éventuellement, pourvu la présentation et la discussion d'un certain nombre d'effets de saturation observables en spectroscopie laser.

But de ce chapitre

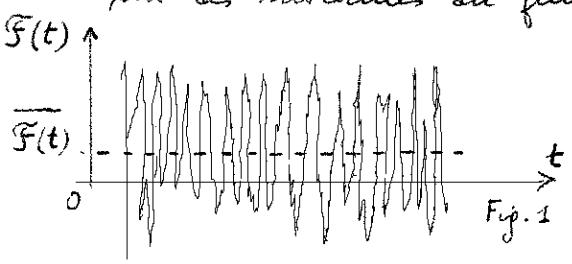
Discuter l'équation de Langevin relative au mouvement Brownien. Dévoiler le sens physique des divers paramètres qui apparaissent dans cette équation. En extraire un certain nombre de résultats simples relatifs à la réponse du système à une perturbation extérieure, aux fluctuations statistiques existant à l'équilibre, à la dynamique de ces fluctuations, au lien entre fluctuations et dissipation.

En plus de son intérêt intrinsèque, cette étude servira de guide pour l'analyse et l'interprétation des équations de Mori qui seront abordées dans un chapitre ultérieur.

A - Description du modèle

① Le mouvement Brownien

- Une particule lourde, immergée dans un fluide et subissant des collisions avec les molécules de ce fluide, effectue un mouvement compliqué, de type erratique, même à l'équilibre thermodynamique.
- Cette particule peut être également soumise à une force extérieure (force électrique si la particule est chargée par exemple) qui l'écarte de l'équilibre. Arrêtons brusquement cette force. La vitesse <sup>moyenne</sup> de la particule, initialement non nulle, est alors amoindrie par suite des collisions avec les molécules du fluide : Friction d'autant plus grande que la vitesse de la particule est plus grande.
- Analyse microscopique des phénomènes.  
La particule est soumise à un bombardement incessant de la part des molécules du fluide.



La fig. 1 donne une allure de la dépendance temporelle de la force  $F(t)$  agissant sur la particule et résultant de la succession des impacts moléculaires. A chaque impact est associé un pic de largeur  $\tau_c$  où  $\tau_c$  est le temps de collision. Allure très compliquée par suite du très grand nombre de molécules. Comme il est impossible de caractériser entière-

ment l'état dynamique du système global, on ne peut que donner une description statistique basée sur une moyenne d'ensemble faite sur un très grand nombre de systèmes identiques soumis aux mêmes contraintes. C'est là qu'apparaît le caractère aléatoire dans la théorie.

Analyse de la friction : Soit  $\overline{F(t)}$  la moyenne temporelle de  $F(t)$  prise sur un intervalle de temps long devant  $\tau_c$  mais court devant les autres temps caractéristiques du problème (temps de relaxation qui sera précisé plus loin). Si la particule est en équilibre ( $\overline{v} = 0$ ),  $\overline{F(t)} = 0$  : les chocs avec les molécules font fluctuer la vitesse  $v(t)$  autour de 0, mais ne peuvent lui communiquer une vitesse moyenne  $\overline{v} \neq 0$ . Par contre, si la particule a, à un instant donné, une vitesse moyenne non nulle le fait qu'elle soit ensuite ralentie ne peut s'expliquer que si  $\overline{F(t)}$  est non nul, et de signe opposé à  $\overline{v(t)}$ . Le fait que  $\overline{F(t)}$  dépende de l'état de mouvement de la particule ne doit pas surprendre physiquement : les molécules du fluide sont perturbées par le mouvement de la particule et il est par suite pas surprenant que cette perturbation se traduise par une modification



de la force qu'elles exercent sur la particule.

② Equations de Langevin

L'équation de la dynamique relative à la particule s'écrit :

$$m \frac{dv(t)}{dt} = F(t) \quad (II-1)$$

Il ne faut pas perdre de vue que  $F(t)$  ne dépend pas explicitement du temps (ce n'est pas une force extérieure) mais implicitement, via les coordonnées de la particule et celles de toutes les molécules du fluide. Il faudrait écrire toutes les autres équations relatives à toutes les molécules et résoudre ces équations complées !!

Le modèle de Langevin court-circuite tous ces problèmes et décrit le mouvement de la particule par une seule équation "phénoménologique"

$$m \frac{d}{dt} v(t) = -m \gamma v(t) + F(t) \quad (II-2)$$

où  $\gamma$  est un coefficient constant (coefficient de friction) et  $F(t)$  une force aléatoire, indépendante de  $v(t)$ , (c'est donc une force extérieure), appelée force de Langevin.

On "simule" donc l'effet du fluide sur la particule par une force de friction,  $-m \gamma v(t)$ , représentant l'effet systématique du fluide et une force aléatoire représentant la partie fluctuante de l'effet du fluide.

Remarque : L'analyse du § précédent suggérerait plutôt de prendre  $-m \gamma \overline{v(t)}$  pour force de friction. En fait nous verrons plus loin que sur des échelles de temps courtes devant  $1/\gamma$  (même de l'ordre de  $\tau_c$ )  $v(t)$  varie peu, ce qui justifie de prendre l'expression  $-m \gamma v(t)$  plus commode mathématiquement.

③ Problèmes posés par l'équation de Langevin.

(i) Peut-on justifier, au moins approximativement, et éventuellement sous une forme un peu plus compliquée, une équation du type de (II-2), à partir des équations exactes du mouvement ?

Nous n'aborderons pas ce problème dans ce chapitre. Nous y reviendrons ultérieurement dans le cadre d'une description quantique (et non classique comme ici).

(ii) Adoptons donc (II-2) comme une équation phénoménologique. Quelles hypothèses faire sur les propriétés statistiques de la fonction aléatoire  $F(t)$  ? Elles seront précisées au § 4 à partir d'arguments physiques simples.

(iii) Bien qu'en principe on puisse envisager d'étudier une équation du type (II-2) où la force de Langevin  $F(t)$  serait complètement indépendante de la force de friction, on ne peut oublier que, dans le problème physique étudié ici, ces 2 forces sont censées représenter 2 facettes du même phénomène physique, l'effet des collisions avec les molécules du fluide. Les paramètres qui seront introduits à propos de  $F(t)$  ne peuvent donc être indépendants de  $\gamma$ . Comment trouver les relations entre ces paramètres ?

Nous y parviendrons en écrivant une condition de cohérence interne de la théorie. Pour  $t$  suffisamment grand, la solution de (II-2) doit correspondre à l'équilibre thermodynamique.

④ Hypothèses sur la force de Langevin (voir les rappels sur les II-3 fonctions aléatoires données au cours IV)

a) Stationnarité

Le fluide est en équilibre thermodynamique. Aucun temps n'est privilégié.  $F(t)$  est une fonction aléatoire stationnaire. Les moyennes à 1 temps ne dépendent pas, du temps. Les moyennes à 2 temps  $t$  et  $t'$  ne dépendent que de la différence  $t-t'$ .

b) Hypothèses minimales concernant les moments d'ordre 1 et 2 (moyennes à 1 et 2 temps de  $F(t)$ ).

Hypothèse 1  $\overline{F(t)} = 0$  (II-3)

Il suffit de prendre la moyenne des 2 membres de (II-2) pour voir que (II-3) doit être satisfaite si l'on veut que la valeur d'équilibre de  $v(t)$  soit égale à 0.

Hypothèse 2

La fonction de corrélation

$$g(\tau) = \overline{F(t)F(t+\tau)} \quad (\text{II-4})$$

est supposée connue. Elle décroît très vite avec  $\tau$ . En effet, le temps de corrélation  $\tau_c$  de la force de Langevin doit être de l'ordre du temps de collision avec les molécules du fluide, c-à-d un temps très court.

$g(\tau)$  est une fonction d'autocorrélation stationnaire. C'est donc une fonction paire de  $\tau$  qui a l'allure représentée sur la figure 2.

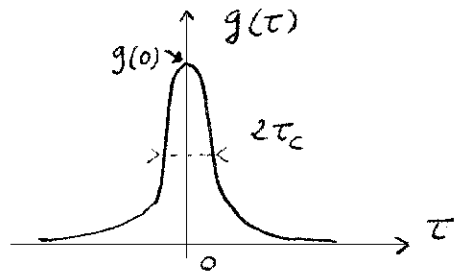


Fig. 2

Si  $\tau_c$  est beaucoup plus court que tous les autres temps du problème, une bonne approximation consiste à assimiler  $g(\tau)$  à une fonction  $\delta(\tau)$ .

Hypothèse 2'  $g(\tau) = 2Dm^2 \delta(\tau)$  (II-5)

$2Dm^2$  est alors égal à l'aire sous la courbe de la figure 2, et  $g(0)$  est de l'ordre de  $2Dm^2/\tau_c$ , c-à-d très grand puisqu' $\tau_c$  est très petit.

Il ne faut jamais perdre de vue cependant que  $\tau_c$  n'est jamais strictement nul.

c) Hypothèse maximale permettant de préciser entièrement  $F(t)$

Hypothèse 3 :  $F(t)$  est une fonction aléatoire stationnaire gaussienne, de fonction de corrélation  $g(\tau)$  (voir cours IV)

Toutes les propriétés statistiques de  $F(t)$  sont alors calculables à partir de  $g(\tau)$ .

Une telle hypothèse semble plausible, compte tenu du fait que  $F(t)$  peut être considérée comme résultant de la superposition d'un très grand nombre de fonctions aléatoires de même loi (théorème de la limite centrale)

B. Discussion physique simple (basé uniquement sur l'étude des moyennes à 1 ou 2 temps)

Dans ce §, on discute certaines conséquences de l'équation (II-2), ne faisant appel qu'aux hypothèses 1 et 2' sur la force de Langevin  $F(t)$ .

① Réponse à une perturbation extérieure - Admittance, mobilité.

- En présence d'une force extérieure appliquée (certaine)  $K(t)$ , l'équation (II-2) devient

$$m \frac{dv}{dt} = -m\gamma v + F + K \tag{II-6}$$

d'où l'on tire, compte tenu de (II-3) :

$$m \frac{d\bar{v}}{dt} = -m\gamma \bar{v} + K \tag{II-7}$$

- Cas particulier d'une force sinusoïdale

$$K(t) = \text{Re } K_0 e^{i\omega t} \tag{II-8}$$

La solution de (II-7) est alors

$$\bar{v}(t) = \text{Re } \bar{v}_0 e^{i\omega t} \tag{II-9}$$

avec

$$\bar{v}_0 = \frac{K_0}{m} \frac{1}{\gamma + i\omega} \tag{II-10}$$

- Cas général : Si  $K(\omega)$  et  $\bar{v}(\omega)$  sont les T.F. de  $K(t)$  et  $\bar{v}(t)$ , on a :

$$\bar{v}(\omega) = \mathcal{A}(\omega) K(\omega) \tag{II-11}$$

où  $\mathcal{A}(\omega)$  est l'admittance complexe (inverse de l'"impédance")

$$\mathcal{A}(\omega) = \frac{1}{m} \frac{1}{\gamma + i\omega} \tag{II-11-bis}$$

- Cas particulier d'une particule de charge  $e$ , soumise à un champ électrique  $\mathcal{E}$  statique ( $\omega=0$ ). Elle acquiert une vitesse limite

$$\bar{v} = \bar{v}(0) = \mathcal{A}(0) e\mathcal{E} = \frac{e\mathcal{E}}{m\gamma} \tag{II-12}$$

Mobilité  $\mu$

$$\mu = \frac{\bar{v}}{\mathcal{E}} = \frac{e}{m\gamma} \tag{II-13}$$

② Evolution de la vitesse à partir d'un état initial bien défini.

- On suppose qu'à l'instant  $t=0$  la position et la vitesse de la particule ont une valeur bien définie (certaine).

$$x(0) = 0 \quad v(0) = v_0 \tag{II-14}$$

Il n'y a pas de force appliquée ( $K=0$ ).

- La solution de (II-2) correspondant à la condition initiale (II-14) s'écrit

$$v(t) = v_0 e^{-\gamma t} + \frac{1}{m} \int_0^t dt' F(t') e^{-\gamma(t-t')} \tag{II-15}$$

- Evolution de la valeur moyenne.

Comme  $\bar{F}(t') = 0$ , il vient :

$$\bar{v}(t) = v_0 e^{-\gamma t} \tag{II-16}$$

La vitesse moyenne s'amortit avec le temps de relaxation  $T_R$

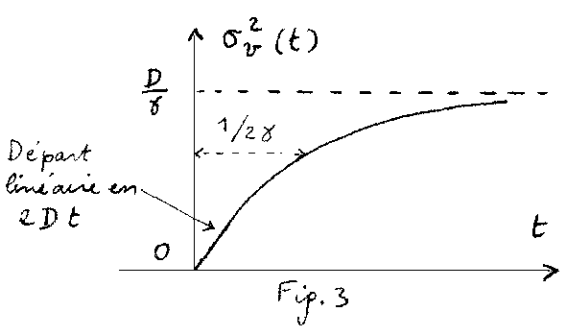
$$T_R = \frac{1}{\gamma} \tag{II-17}$$

- Evolution de l'écart quadratique moyen  $\sigma_v^2(t)$

$$\sigma_v^2(t) = \overline{(v(t) - \bar{v}(t))^2} = \overline{v^2(t)} - \bar{v}(t)^2 \tag{II-18}$$

De (II-15), (II-16), (II-4), (II-5) on déduit aisément :

$$\sigma_v^2(t) = \frac{1}{m^2} \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \underbrace{\overline{F(t')F(t'')}}_{2Dm^2\delta(t'-t'')} e^{-\gamma(t-t')} e^{-\gamma(t-t'')} = \frac{D}{\gamma} (1 - e^{-2\gamma t}) \tag{II-19}$$



A  $t=0$ ,  $\sigma_v^2 = 0$  (vitesse certaine). Puis, sous l'effet de la force aléatoire, des fluctuations apparaissent sur la vitesse.  $\sigma_v^2(t)$  croît, d'abord linéairement avec une pente  $2D$ .  $D$  s'interprète donc comme étant le coefficient de diffusion dans l'espace des vitesses. Enfin, pour  $t \gg \frac{1}{\gamma}$ ,  $\sigma_v^2(t)$  sature à  $\frac{D}{\gamma}$ .

③ Relation fluctuation - dissipation

- De (II-18) et (II-13), on déduit qu'au bout d'un temps suffisamment long ( $t \gg T_R = \gamma^{-1}$ ),  $\overline{v^2(t)}$  tend vers une valeur limite  $D/\gamma$  indépendante de la condition initiale  $v_0$ .

$$\overline{v^2(t)} \xrightarrow[t \gg T_R]{} D/\gamma \quad (II-20)$$

L'énergie moyenne de la particule  $\overline{E(t)} = \frac{1}{2} m \overline{v^2(t)}$  manifeste donc le même comportement

$$\overline{E(t)} \xrightarrow[t \gg T_R]{} \frac{1}{2} m \frac{D}{\gamma} \quad (II-21)$$

- Or, d'après la mécanique statistique classique, l'énergie moyenne à l'équilibre thermodynamique vaut

$$\overline{E} = \frac{1}{2} kT \quad (II-22)$$

- En identifiant (II-21) et (II-22), on obtient une condition de cohérence interne du modèle de Langevin

$$\gamma = \frac{m}{kT} D \quad (II-23)$$

reliant le coefficient  $\gamma$  qui décrit la friction ou dissipation du système au coefficient  $D$  qui décrit les fluctuations (diffusion dans l'espace des  $v$ )

Si l'on se reporte à la définition (II-5), on se rappelle que la fonction  $\delta(t)$  est en réalité une fonction paire, de largeur  $\tau_c$  très petite mais non strictement nulle et d'intégrale égale à 1, on voit en fait que

$$\int_0^\infty dt g(t) = \int_0^\infty \overline{F(t) F(t+t)} dt = 2D m^2 \int_0^\infty dt \delta(t) = D m^2 \quad (II-24)$$

de sorte qu'en reportant (II-24) dans (II-23), on obtient

$$\gamma = \frac{1}{m kT} \int_0^\infty \overline{F(t) F(t+t)} dt \quad (II-25)$$

équation qui relie directement le coefficient de friction  $\gamma$  à la fonction de corrélation de la force de Langevin.

④ Evolution de la position à partir d'un état initial bien défini.

- En intégrant l'équation (II-15), on obtient, compte tenu de la condition initiale  $x(0) = 0$

$$x(t) = \frac{v_0}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t}) + \frac{1}{m} \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' F(t'') e^{-\gamma(t'-t'')} \quad (II-26)$$

- Evolution de la valeur moyenne.

Comme  $\overline{F(t'')} = 0$ , il vient

$$\overline{x(t)} = \frac{v_0}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t}) \quad (II-27)$$

$\overline{x(t)}$  varie de 0 à  $v_0/\gamma$

- Evolution de l'écart quadratique moyen  $\sigma_x^2(t)$

$$\sigma_x^2(t) = \overline{(x(t) - \bar{x}(t))^2} = \overline{x^2(t)} - \bar{x}(t)^2 \quad (\text{II-28})$$

Au lieu de reporter directement (II-26) et (II-27) dans (II-28), il est plus simple de calculer

$$\frac{d}{dt} \sigma_x^2(t) = 2 \overline{[x(t) - \bar{x}(t)] [v(t) - \bar{v}(t)]} \quad (\text{II-29})$$

ce qui, compte tenu de (II-15), (II-16), (II-26), (II-27) donne :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \sigma_x^2(t) &= \frac{2}{m^2} \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \int_0^{t''} dt''' \overbrace{F(t') F(t''')}_{2D m^2 \delta(t'-t''')} e^{-\gamma(t-t')} e^{-\gamma(t''-t''')} \\ &= 2D \int_0^t dt'' \int_0^{t''} dt''' e^{-\gamma(t-t''')} e^{-\gamma(t''-t''')} = \frac{2D}{\gamma^2} (1 - e^{-\gamma t})^2 \quad (\text{II-30}) \end{aligned}$$

Par suite, comme  $\sigma_x^2(0) = 0$  ( $x(0)$  est certain), il vient par intégration

$$\sigma_x^2(t) = \frac{2D}{\gamma^2} \left[ t + 2 \frac{e^{-\gamma t} - 1}{\gamma} - \frac{e^{-2\gamma t} - 1}{2\gamma} \right] \quad (\text{II-31})$$

$\sigma_x^2(t)$ , nul pour  $t=0$ , croît d'abord en  $t^3$  pour  $t \ll T_R = \gamma^{-1}$ .

Donc, d'après (II-28) et (II-29),  $\overline{x^2(t)}$  croît d'abord en  $v_0^2 t^2$  pour  $t \ll T_R$ .

Puis pour  $t \gg T_R$ ,  $\sigma_x^2(t)$ , de même que  $\overline{x^2(t)}$ , croît en  $2Dt/\gamma^2$ .

Pour  $t \gg T_R$ , on peut donc définir un coefficient de diffusion spatiale  $D_x$

$$D_x = \frac{D}{\gamma^2} \quad (\text{II-32})$$

- Relations d'Einstein entre le coefficient de diffusion spatiale et la mobilité :

De (II-13) et (II-32), on tire

$$\frac{\mu}{D_x} = \frac{e\gamma}{mD} \quad (\text{II-33})$$

ce qui, compte tenu de la relation fluctuation-dissipation (II-23), donne

$$\frac{\mu}{D_x} = \frac{e}{kT} \quad (\text{II-34})$$

La mobilité  $\mu$  (dissipation) et la diffusion spatiale  $D_x$  (fluctuation) sont liés par une relation très simple (relations d'Einstein) ne faisant intervenir que la température  $T$  et les constantes fondamentales  $e, k$ .

### ⑤ Dynamique des fluctuations de vitesse. Fonctions d'auto-corrélation de la vitesse

Comme dans l'état d'équilibre  $\bar{v}(t) = \bar{v}(t') = 0$ , la corrélation entre les fluctuations de vitesse  $\delta v(t) = v(t) - \bar{v}(t)$  et  $\delta v(t') = v(t') - \bar{v}(t')$  à 2 instants différents  $t$  et  $t'$  se réduit à  $\overline{v(t)v(t')}$  :

$$\overline{\delta v(t) \delta v(t')} = \overline{v(t) v(t')} \quad (\text{II-35})$$

Pour calculer la fonction d'auto-corrélation  $\overline{v(t)v(t')}$ , multiplions les 2 membres de l'équation de Langevin (II-2) par  $v(t')$ , puis prenons la moyenne dans l'état d'équilibre. Il vient :

$$\frac{d}{dt} \overline{v(t) v(t')} = -\gamma \overline{v(t) v(t')} + \frac{1}{m} \overline{F(t) v(t')} \quad (\text{II-36})$$

Pour déterminer la dépendance temporelle de  $\overline{v(t)v(t')}$ , il faut donc auparavant étudier la fonction de corrélation entre la force de Langevin et la vitesse

a) Fonctions de corrélation force de Langevin - vitesse.

- Remplaçons  $t$  par  $t'$  dans l'équation de Langevin. Multiplions les 2 membres par  $F(t)$  et prenons la moyenne. Il vient :

$$\frac{d}{dt'} \overline{F(t) v(t')} = -\gamma \overline{F(t) v(t')} + \frac{1}{m} \overline{F(t) F(t')} \quad (II-37)$$

- Lorsque  $t' \rightarrow -\infty$ , la solution de (II-37) tend nécessairement vers 0

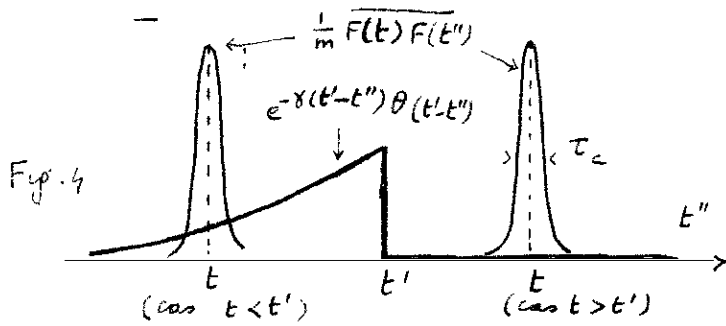
$$\overline{F(t) v(t')} \rightarrow 0 \quad \text{si } t' \rightarrow -\infty \quad (II-38)$$

En effet, si  $t'$  est loins dans le passé,  $v(t')$  qui est déterminée par les valeurs de la force de Langevin  $F(t'')$  aux instants antérieurs à  $t'$  ne peut être corrélée avec la force  $F(t)$  correspondant à un instant  $t$  dans le future lointain de  $t'$ . La solution de (II-38) s'écrit donc :

$$\begin{aligned} \overline{F(t) v(t')} &= \int_{-\infty}^{t'} \frac{1}{m} \overline{F(t) F(t'')} e^{-\gamma(t'-t'')} dt'' \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{m} \overline{F(t) F(t'')} e^{-\gamma(t'-t'')} \theta(t'-t'') dt'' \end{aligned} \quad (II-39)$$

où  $\theta(x)$  est la fonction de Heaviside ( $\theta(x) = 1$  pour  $x > 0$ ,  $\theta(x) = 0$  pour  $x < 0$ ).

Dans tous les raisonnements qui suivent, nous tenons compte de la valeur non strictement nulle (bien que très petite) du temps de corrélation  $\tau_c$  de  $\overline{F(t) F(t'')}$  (voir figure 4)



D'après (II-39),  $\overline{F(t) v(t')}$  s'obtient en faisant l'intégrale sur  $t''$  du produit de 2 fonctions de  $t''$  (fig. 4) : une exponentielle amortie définie dans le passé de  $t'$  et nulle dans le future de  $t'$ ; une fonction de largeur très étroite ( $\sim \tau_c$ ), symétrique autour de  $t$ . 2 cas sont à distinguer suivant que  $t$  est supérieur ou inférieur à  $t'$

(i) cas  $t > t'$  avec  $t-t' \gg \tau_c$ . On a alors

$$\overline{F(t) v(t')} = 0 \quad \text{si } t-t' \gg \tau_c \quad (II-40)$$

L'interprétation physique de ce résultat est la même que celle donnée plus haut à propos de (II-38)

(ii) Cas  $t < t'$  avec  $t'-t \gg \tau_c$ . Comme  $\gamma^{-1} \gg \tau_c$ , on peut alors utiliser (II-4) et (II-5) et on obtient

$$\overline{F(t) v(t')} = 2 D m e^{-\gamma(t-t')} \quad \text{si } t'-t \gg \tau_c \quad (II-41)$$

$v(t')$  qui dépend des valeurs de la force de Langevin dans le passé de  $t'$  est corrélée avec la force  $F(t)$  correspondant à un instant  $t$  de ce passé. L'amortissement de  $v$  fait cependant que cette corrélation ne peut s'étendre plus loin que  $\gamma^{-1}$  dans le passé.

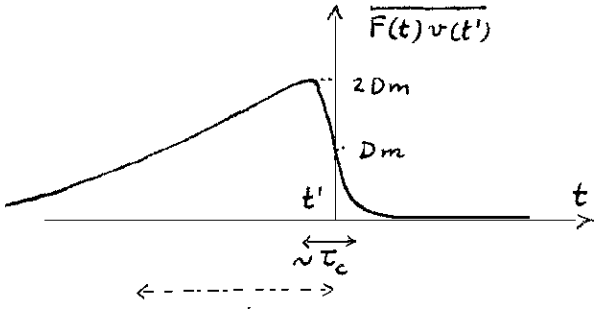


Fig 5 : Variations de  $\overline{F(t) v(t')}$

Lorsque  $t$  est au voisinage immédiat de  $t'$  ( $|t-t'| \sim \tau_c$ ), il n'y a pas de singularité à cause de la valeur non nulle de  $\tau_c$ . On montre aisément à partir de (II-39) [en remplaçant  $e^{-\gamma(t'-t'')}$  par 1 ce qui est justifié pour  $|t-t'| \leq \tau_c$ ] que  $\overline{F(t) v(t')}$  passe continuellement de la valeur  $2 D m$  à 0 sur un intervalle de l'ordre de  $\tau_c$ . En particulier, on montre aisément que

$$\overline{F(t) v(t)} = D m \quad (II-42)$$

- (i)  $\overline{F(t)v(t')}$  ne dépend que de  $t-t'$  (stationnarité), mais ce n'est pas une fonction paire de  $t-t'$  car ce n'est pas une fonction d'auto-corrélation (comme  $\overline{v(t)v(t')}$  ou  $\overline{F(t)F(t')}$ , qui représentent la corrélation entre la même grandeur à 2 instants différents et qui, elles, sont paires)
- (ii) On peut retrouver simplement le résultat (II-42) par une autre méthode. La stationnarité entraîne que  $\overline{v^2(t)}$  ne dépend pas de  $t$ . Donc
- $$\frac{d}{dt} \overline{v^2(t)} = 2 \overline{v(t) \frac{d}{dt} v(t)} = 0 \quad (\text{II-43})$$
- La vitesse et l'accélération ne sont pas corrélées dans l'état d'équilibre. En remplaçant  $\frac{d}{dt} v(t)$  par sa valeur tirée de l'équation de Langevin (II-2), on déduit aisément de (II-43) que
- $$\overline{v(t)F(t)} = m\gamma \overline{v^2(t)} \quad (\text{II-44})$$
- ce qui redonne immédiatement (II-42), compte tenu de la valeur stationnaire (II-20) de  $\overline{v^2(t)}$ .

### b) Fonctions d'auto-corrélation de la vitesse

- Revenons à (II-36). Comme  $\overline{v(t)v(t')}$  est une fonction paire de  $t-t'$ , on peut se limiter à considérer le cas  $t > t'$ .
- En se reportant à la fig. 5, on voit alors que pour  $t-t' \gg \tau_c$ , on peut remplacer le dernier terme de (II-36) par zéro, ce qui montre que pour  $t-t' \gg \tau_c$ ,  $\overline{v(t)v(t')}$  décroît en  $e^{-\gamma(t-t')}$ .
- En fait, on peut intégrer exactement (II-36). On obtient pour  $t \geq t'$

$$\overline{v(t)v(t')} = \frac{D}{\gamma} e^{-\gamma(t-t')} + \int_{t'}^t dt'' \frac{1}{m} \overline{F(t)v(t'')} e^{-\gamma(t-t'')} \quad \text{pour } t \geq t' \quad (\text{II-45})$$

(on a utilisé (II-20) pour remplacer  $\overline{v(t)v(t)}$  par  $D/\gamma$ ).

Le dernier terme représente l'effet de la valeur non nulle de  $\tau_c$ : d'après la fig. 5, ce terme n'intervient que pour  $t-t' \leq \tau_c$ . Alors

- Analysons de plus près la contribution du dernier terme de (II-45). Pour  $0 \leq t-t' \ll \tau_c$ , on peut dans l'intégrale sur  $t''$  remplacer l'exponentielle par 1 et remplacer  $\overline{F(t)v(t'')}$  par  $D/m$  (voir fig. 5), ce qui donne pour la contribution de cette intégrale:  $D(t-t')$ . En faisant un développement limité de la 1<sup>ère</sup> exponentielle du 2<sup>ème</sup> membre de (II-45), on obtient ainsi
- $$\overline{v(t)v(t')} \underset{0 \leq t-t' \ll \tau_c}{\sim} \frac{D}{\gamma} [1 - \gamma(t-t') + \dots] + D(t-t') + \dots = \frac{D}{\gamma} - O[(t-t')^2] \quad (\text{II-46})$$

Donc le départ de  $\overline{v(t)v(t')}$  est parabolique et non linéaire, comme on pourrait le croire [si l'on ignorait l'intégrale de (II-45)].

La contribution de l'intégrale ne dure que sur un intervalle de l'ordre de  $\tau_c$  et saturée à une valeur de l'ordre de  $\frac{1}{m} D m \tau_c \approx D \tau_c$  (voir figure 5).

D'où finalement l'allure de  $\overline{v(t)v(t')}$  représentée sur la fig 6

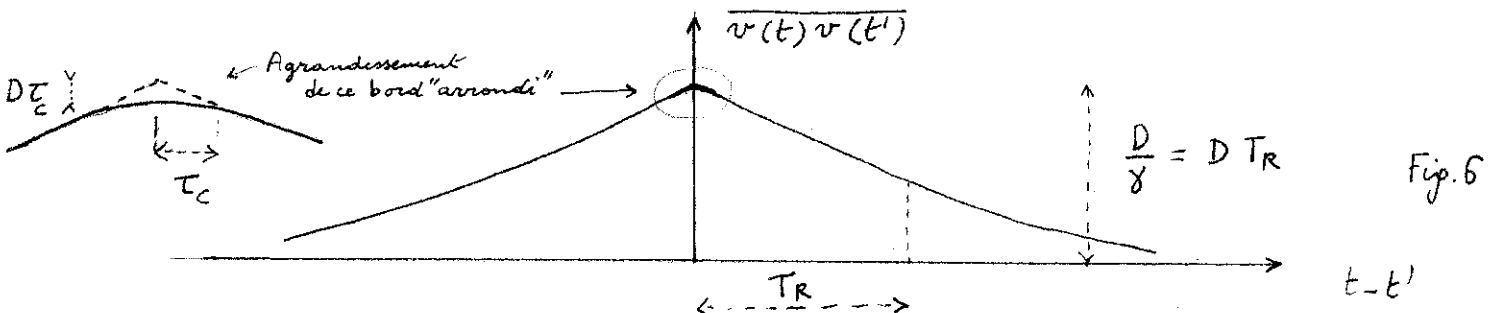


Fig. 6

En conclusion, on voit que 2 constantes de temps apparaissent dans la dynamique des fluctuations de vitesse, l'une très courte de l'ordre des temps de collision  $\tau_c$ , l'autre beaucoup plus longue, égale au temps de relaxation  $T_R = 1/\gamma$ . Mais le poids de la constante de temps courte est  $\tau_c/T_R$  fois plus petit que celui de la constante de temps longue. La vitesse  $v(t)$  de la particule peut donc être essentiellement considérée comme une variable lente alors que la force aléatoire  $F(t)$  qui "pilote"  $v(t)$  est une fonction aléatoire rapide.

Remarques

(i) Il est intéressant de comparer les "accidents" survenant au voisinage de  $t=t'$  pour les 3 fonctions de corrélation  $\overline{F(t)F(t')}$ ,  $\overline{F(t)v(t')}$ ,  $\overline{v(t)v(t')}$  représentés sur les figures 2, 5 et 6

L'accident est très prononcé sur la fig 2.  $g(0)$  diverge comme  $\frac{Dm^2}{\tau_c}$  quand  $\tau_c \rightarrow 0$ . Sur la figure 5, il correspond à un saut qui tend vers la valeur finie  $2Dm$  quand  $\tau_c \rightarrow 0$ . Enfin la structure étroite apparaissant sur la figure 6 tend vers 0 comme  $D\tau_c$ .

Les intégrations successives qui font passer de  $\overline{F(t)F(t')}$  à  $\overline{F(t)v(t')}$  puis  $\overline{v(t)v(t')}$  "lisent" donc de plus en plus le "bruit" de  $F(t)$

(ii) A la limite  $\tau_c \rightarrow 0$ , on peut donc négliger le dernier terme de (II-36) en commettant une erreur négligeable, de l'ordre de  $\tau_c/T_R$  en valeur relative. L'évolution pour  $t \geq t'$  des valeurs moyennes à 2 temps  $\overline{v(t)v(t')}$  est alors très bien décrite par l'équation

$$\frac{d}{dt} \overline{v(t)v(t')} = -\gamma \overline{v(t)v(t')} \quad \text{pour } t \geq t' \quad (\text{II-47})$$

qui a la même forme que celle décrivant l'évolution des valeurs moyennes à un temps  $\frac{d}{dt} \overline{v(t)} = -\gamma \overline{v(t)}$

Un tel résultat, permettant de calculer simplement (à partir des résultats sur les moyennes à 1 temps) la disparition ou encore la "régression" des fluctuations de vitesse pourrait être appelé "théorème de régression classique" par analogie avec le "théorème de régression quantitative" qui sera étudié plus tard.

(iii) Adoptons l'équation approchée (II-47). En calculant au moyen de (II-47) la T.F. de  $\overline{v(t)v(t')} \theta(t-t')$  [ $\theta$ : Fonction de Heaviside], et en utilisant (II, 20), on obtient aisément (\*):

$$\frac{\overline{v(t)v(t')}}{\gamma + i\omega} = \frac{D/\gamma}{\gamma + i\omega} = \int_0^\infty e^{-i\omega(t-t')} \overline{v(t)v(t')} d(t-t') \quad (\text{II-48})$$

Si l'on utilise alors la définition (II-11-bis) de l'admittance  $A(\omega)$  ainsi que la relation (II-23) entre  $\gamma$  et  $D$ , on obtient alors aisément:

$$A(\omega) = \frac{1}{kT} \int_0^\infty e^{-i\omega t} \overline{v(0)v(t)} dt \quad (\text{II-49})$$

équation importante qui relie directement (c-à-d sans faire intervenir la force de Langevin) l'admittance du système, c-à-d la réponse à une perturbation sinusoidale, aux fluctuations dans l'état d'équilibre.

L'équation (II-49) porte souvent le nom de 1<sup>er</sup> théorème de fluctuations-dissipation alors que (II-25) porte le nom de 2<sup>em</sup> théorème de fluctuations-dissipation.

Nous reviendrons ultérieurement sur ces 2 théorèmes

(\*) On peut aussi prendre la transformée de Laplace de (II-47) puis remplacer la variable  $p$  par  $i\omega$ .



⑥ Fonctions d'auto-corrélation de la force totale.

- D'après l'équation de Langevin (II-2), la force totale agissant sur la particule est donnée par

$$F(t) = -m\gamma v(t) + F(t) \quad (II-50)$$

Comme  $F(t)$ , et par suite  $v(t)$ , sont des fonctions aléatoires, il en est de même de  $F(t)$ . La fonction d'auto-corrélation de  $F(t)$  s'écrit :

$$\overline{F(t)F(t')} = \overline{F(t)F(t')} - m\gamma [ \overline{F(t)v(t')} + \overline{F(t')v(t)} ] + m^2\gamma^2 \overline{v(t)v(t')} \quad (II-51)$$

Comme toutes les fonctions de corrélation figurant au 2<sup>nd</sup> membre de (II-51) ont été discutées plus haut, on en déduit l'allure de  $\overline{F(t)F(t')}$  représentée sur la figure 7.

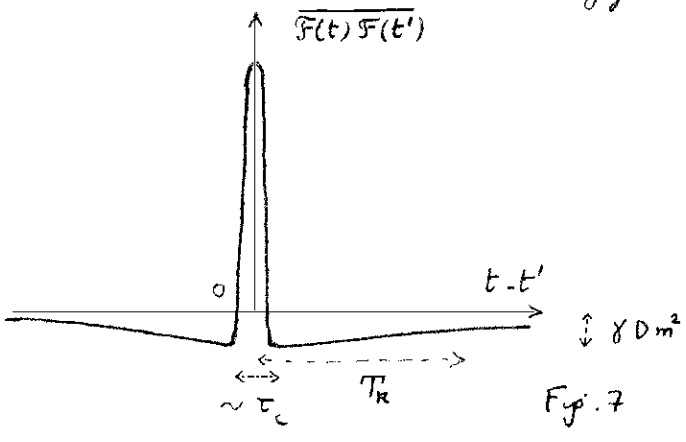


Fig. 7

On trouve ainsi que  $\overline{F(t)F(t')}$  présente tout d'abord une structure étroite pratiquement identique à celle de  $\overline{F(t)F(t')}$  (1<sup>er</sup> terme de II-51)

Les 2 derniers termes de (II-51) sont responsables d'une structure large (s'étendant sur  $T_R$ ) et négative (le 2<sup>nd</sup> terme de II-51 l'emporte sur le 3<sup>e</sup>). Physiquement, cette structure large tient au fait que la force totale agissant sur la particule dépend de  $v(t)$ , ce qui fait apparaître les constantes de temps d'évolution de  $v(t)$  dans  $\overline{F(t)F(t')}$

- A partir de (II-51), de (II-5) et des résultats établis au § B-5, on démontre aisément que l'axe totale entre la courbe de la figure 7 et l'axe des t est nulle.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \overline{F(0)F(\tau)} d\tau = 0 \quad (II-52)$$

Physiquement, un tel résultat est dû au fait que la diffusion dans l'espace des  $v$  reste bornée par suite de la friction (voir aussi la figure 3)

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \overline{[v(t) - v(0)]^2} = 0 \quad (II-53)$$

$$\text{Or } \frac{1}{t} \overline{[v(t) - v(0)]^2} = \frac{1}{t} \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \overline{\dot{v}(t') \dot{v}(t'')} \quad (II-54)$$

Par suite de la stationnarité  $\overline{\dot{v}(t') \dot{v}(t'')}$  ne dépend que de  $\tau = t'' - t'$  et l'on a

$$\frac{1}{t} \overline{[v(t) - v(0)]^2} = \frac{1}{t} \times t \times \int_{-t}^{t-t'} \overline{\dot{v}(0) \dot{v}(\tau)} d\tau \sim \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{\dot{v}(0) \dot{v}(\tau)} d\tau \quad (II-55)$$

Si l'on se souvient que  $F(t)$  n'est autre que  $m\dot{v}(t)$  et qu'on utilise (II-53) (II-55) redonne alors (II-52)

Remarque

La grande différence entre  $\tau_c$  et  $T$  et l'identité entre les comportements à court terme de  $\overline{F(t)F(t')}$  et  $\overline{F(t)F(t')}$  permet d'écrire

$$\int_0^{\Theta} \overline{F(t)F(t+\tau)} d\tau = \int_0^{\Theta} \overline{F(t)F(t+\tau)} d\tau \quad \text{si } \tau_c \ll \Theta \ll T_R \quad (II-56)$$

Comme on peut dans la 1<sup>re</sup> intégrale (sur F) remplacer  $\Theta$  par  $\infty$ , on peut réécrire (II-25) sous la forme

$$\gamma = \frac{1}{m k T} \int_0^{\infty} \overline{F(t)F(t+\tau)} d\tau \quad \text{avec } \tau_c \ll \infty \ll T_R \quad (II-56)$$

Un tel lien entre le coefficient de friction  $\gamma$  et la force totale agissant sur la particule a été établi la 1<sup>re</sup> fois par Kirkwood à partir de la mécanique statistique

## Modèle de Langevin pour le mouvement Brownien (suite)

### C - Analyse harmonique

But de ce § : Montrer tout l'intérêt qu'il y a à passer de l'espace des temps à l'espace des fréquences lorsqu'on étudie des processus aléatoires. En profiter pour compléter la discussion physique du § B (on se limite toujours aux 2 hypothèses minimales 1 et 2' sur la force de Langevin).

#### ① Introduction

Soit  $y(t)$  une fonction aléatoire [comme la force de Langevin  $F(t)$  ou la vitesse  $v(t)$  qui en résulte]. L'analyse harmonique consiste à étudier les propriétés des coefficients de Fourier de  $y(t)$ , qui, comme  $y(t)$ , sont aléatoires.

#### Définition des coefficients de Fourier

Pour éviter les difficultés liées au fait que  $|y(t)|$  ne tend pas vers 0 quand  $|t| \rightarrow \infty$ , on considère la fonction  $y(t)$  sur un grand intervalle  $[-\Theta, +\Theta]$  de l'axe des  $t$ , puis

(i) Soit on répète périodiquement la fonction ainsi obtenue en dehors de cet intervalle, ce qui revient à introduire une série de Fourier :

$$y(t) = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} c_k e^{i\omega_k t} \quad \omega_k = \frac{2\pi}{2\Theta} k \quad (k: \text{entier} \geq 0) \quad (\text{III-1})$$

avec

$$c_k = \frac{1}{2\Theta} \int_{-\Theta}^{+\Theta} y(t) e^{-i\omega_k t} dt \quad (\text{III-2})$$

(ii) Soit on remplace  $y(t)$  par 0 en dehors de  $[-\Theta, +\Theta]$ , ce qui permet d'introduire la transformée de Fourier  $C(\omega)$  de la fonction ainsi "tronquée"  $y_\Theta(t)$  :

$$C(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} y_\Theta(t) e^{-i\omega t} dt = \frac{1}{2\pi} \int_{-\Theta}^{+\Theta} y(t) e^{-i\omega t} dt \quad (\text{III-3})$$

$$y_\Theta(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} C(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad (\text{III-4})$$

On passe à la limite  $\Theta \rightarrow \infty$  à la fin des calculs. Dans l'intervalle  $[-\Theta, +\Theta]$ , les 2 fonctions définies par (III-1, 2) et (III-3, 4) coïncident bien sur. En comparant (III-2) et (III-3), on déduit aisément la relation

$$c_k = \frac{\pi}{\Theta} C(\omega_k) \quad (\text{III-5})$$

#### Avantages de l'analyse harmonique

(i) Nous montrons au § 2 que les coefficients de Fourier  $c_k$  correspondant à 2 fréquences différentes sont non-correlés (alors que les valeurs de  $y$  à 2 instants différents  $t$  et  $t'$  le sont en général). Cette simplification importante résulte de la stationnarité de  $y(t)$ .

(ii) Nous verrons au § 3 que la T.F. de la fonction de corrélation de  $y(t)$  est simplement proportionnelle à  $|C(\omega)|^2$ , ce qui fournit une méthode de calcul des fonctions de corrélation, souvent plus simple que les autres : calculer d'abord  $|C(\omega)|^2$  puis prendre la T.F. de cette fonction (comparez par exemple les calculs du § C-3-b et ceux du § B-5).

Le même avantage réapparaîtra pour les fonctions de corrélation croisées. Dans l'espace des  $t$ , elles satisfont à une équation intégrodifférentielle qui se transforme dans l'espace des  $\omega$  en équation algébrique, beaucoup plus agréable à manier.

(iii) Un grand nombre de transformations physiques que l'on peut faire subir à un signal (certain ou aléatoire) entrent dans la catégorie des filtrages linéaires qui seront définis au § C5. La relation entrée - sortie du filtre est beaucoup plus simple à écrire dans l'espace des fréquences, ce qui permet de bien comprendre la modification de la fonction de corrélation et du spectre de bruit d'un signal aléatoire après traversée d'un filtre.

## ② Conséquences de la Stationnarité

Dans ce §, on utilise le développement en série de Fourier (III-1). On étend la définition des fonctions de corrélation à des fonctions aléatoires complexes  $y(t)$

$$g(\tau) = \overline{y(t) y^*(t+\tau)} \quad (\text{III-6})$$

(définition qui coïncide avec les précédentes pour  $y(t)$  réel).

(i) Stationnarité du 1<sup>er</sup> ordre (les moyennes à 1 temps ne dépendent pas de  $t$ )

En écrivant que  $\overline{y(t)}$  ne dépend pas de  $t$ , on obtient à partir de (III-1)

$$\overline{c_k} = 0 \quad \text{si } k \neq 0 \quad (\text{III-7})$$

Si la fonction aléatoire est de plus entrée, c-à-d si  $\overline{y} = 0$ , on a en plus

$$\overline{c_0} = 0 \quad (\text{III-8})$$

(ii) Stationnarité du 2<sup>ème</sup> ordre (les moyennes à 2 temps ne dépendent que de la différence de ces 2 temps)

En reportant (III-1) dans (III-6), on obtient :

$$\overline{y(t) y^*(t+\tau)} = \sum_k \sum_{k'} \overline{c_k c_{k'}^*} e^{i(\omega_k - \omega_{k'})t} e^{-i\omega_{k'}\tau} \quad (\text{III-9})$$

Si l'on impose à cette quantité d'être indépendante de  $t$  pour toute valeur de  $\tau$ , il vient :

$$\overline{c_k c_{k'}^*} = \overline{|c_k|^2} \delta_{kk'} \quad (\text{III-10})$$

Ce résultat se comprend bien physiquement : s'il y avait une corrélation entre 2 composantes de Fourier de fréquences différentes, la fréquence de battement correspondante apparaîtrait dans la dépendance en  $t$  de la fonction de corrélation.

Remarque . Si  $y(t)$  est réel, on a

$$c_k = c_{-k}^* \quad (\text{III-11})$$

Si l'on pose  $c_k = (a_k - ib_k)/2$  ( $a_k$  et  $b_k$  réels) et si l'on suppose  $c_0 = 0$ , on obtient pour  $y(t)$  le développement

$$y(t) = \sum_{k=1}^{\infty} (a_k \cos \omega_k t + b_k \sin \omega_k t) \quad (\text{III-12})$$

On montre alors aisément à partir de (III-10) que

$$\begin{cases} \overline{a_k a_{k'}} = \overline{b_k b_{k'}} = a_k^2 \delta_{kk'} \\ \overline{a_k b_{k'}} = 0 \end{cases} \quad (\text{III-13})$$

### 3) Densité spectrale et fonctions de corrélation.

#### a) Théorème de Wiener - Khintchine

Reportons la relation (III-10) dans (III-9) Il vient :

$$g(\tau) = \overline{y(t)y^*(t+\tau)} = \sum_k \overline{|c_k|^2} e^{-i\omega_k \tau} \quad (\text{III-14})$$

Utilisons alors la relation (III-5) entre  $c_k$  et  $C(\omega_k)$ . On obtient :

$$g(\tau) = \frac{\pi^2}{\Theta^2} \sum_k \overline{|C(\omega_k)|^2} e^{-i\omega_k \tau} \quad (\text{III-15})$$

Or, à la limite  $\Theta \rightarrow \infty$ , on peut remplacer la sommation discrète dans (III-15) par une intégrale ( $\frac{\pi}{\Theta}$  étant l'intervalle entre 2 valeurs successives de  $\omega_k$ , on a  $\frac{\pi}{\Theta} \sum_k = \int d\omega$ ). Il vient donc

$$g(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega J(\omega) e^{-i\omega \tau} \quad (\text{III-16})$$

où la fonction  $J(\omega)$ , définie par

$$J(\omega) = \lim_{\Theta \rightarrow \infty} \frac{\pi}{\Theta} \overline{|C(\omega)|^2} = \lim_{\Theta \rightarrow \infty} \frac{\pi}{\Theta} \left| \frac{1}{2\pi} \int_{-\Theta}^{+\Theta} y(t) e^{-i\omega t} dt \right|^2 \quad (\text{III-17})$$

est une grandeur positive appelée densité spectrale (ou encore spectre de bruit) de la fonction aléatoire  $y(t)$ .

Le résultat précédent, appelé théorème de Wiener - Khintchine, montre que la fonction de corrélation  $g(\tau)$  est la T.F. de la densité spectrale  $J(\omega)$ , elle-même proportionnelle à la moyenne du carré du module des coefficients de Fourier de la fonction aléatoire. La formule inverse de (III-16) s'écrit :

$$J(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau g(\tau) e^{i\omega \tau} \quad (\text{III-18})$$

Si  $y(t)$  est réel, on a d'après (III-11) et (III-5)  $C^*(\omega) = C(-\omega)$  et par suite

$$y(t) \text{ réel} \rightarrow J(\omega) = J(-\omega) \quad (\text{III-19})$$

Faisons alors  $\tau = 0$  dans (III-16). Il vient :

$$g(0) = \overline{y(t)^2} = \overline{y^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega J(\omega) = 2 \int_0^{\infty} d\omega J(\omega) \quad (\text{III-20})$$

L'égalité (III-20) justifie le nom de densité spectrale donné à  $J(\omega)$ .

Si  $\overline{y^2}$  peut être considéré comme une énergie moyenne,

$g(\tau)$  est donc la T.F. d'une fonction non négative

$2J(\omega)$  donne alors la répartition spectrale de cette énergie.

b) Applications : calcul simple de la fonction d'auto-corrélation de la vitesse dans le modèle de Langevin.

Soient  $C_F(\omega)$  et  $C_v(\omega)$  les coefficients de Fourier relatifs aux fonctions aléatoires  $F(t)$  et  $v(t)$  du modèle de Langevin. Par transformation de Fourier de l'équation de Langevin (II-2), on obtient la relation suivante entre  $C_F(\omega)$  et  $C_v(\omega)$  :

$$m(i\omega + \gamma) C_v(\omega) = C_F(\omega) \tag{III-21}$$

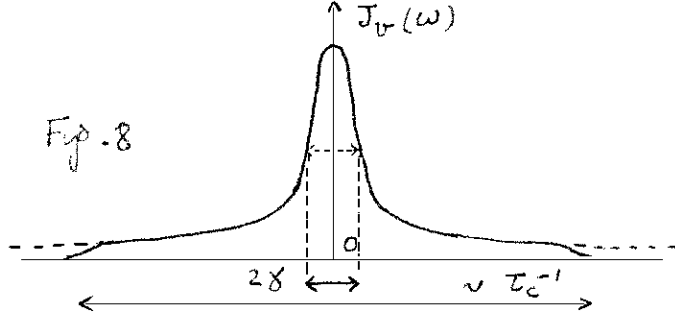
et, par suite, d'après (III-17), la relation

$$J_v(\omega) = \frac{1}{m^2} \frac{J_F(\omega)}{\gamma^2 + \omega^2} \tag{III-22}$$

entre densités spectrales de  $v(t)$  et  $F(t)$ .

On en déduit alors immédiatement que la fonction de corrélation de  $v(t)$  [qui est la T.F. de  $J_v(\omega)$ ] est le produit de convolution de la T.F. d'une Lorentzienne  $(\gamma^2 + \omega^2)^{-1}$ , c-à-d  $e^{-\gamma|t|}$ , par la T.F. de  $J_F(\omega)$ , c-à-d par la fonction de corrélation de  $F(t)$  qui est une fonction de largeur très étroite, de l'ordre de  $\tau_c$ . On prévoit ainsi très simplement l'allure de la courbe représentée page II-8 (fig 6)

On peut encore dire, d'après (III-22), que  $J_v(\omega)$  est pratiquement une Lorentzienne,  $\frac{1}{m^2} \frac{1}{\gamma^2 + \omega^2} J_F(0)$ , car  $J_F(\omega)$  est une fonction très large, de largeur  $\sim \tau_c^{-1}$ , qui ne varie pratiquement pas sur la largeur  $\gamma$  de la Lorentzienne. En fait, la décroissance de  $J_F(\omega)$  pour  $\omega \gg \tau_c^{-1}$ , entraine que les "pieds" de la Lorentzienne sont coupés par  $J_F(\omega)$  au delà de  $\tau_c^{-1}$ .  $J_v(\omega)$  a donc l'allure d'une Lorentzienne "tronquée" (cf figure 8), ce qui permet par T.F. de comprendre l'allure de la courbe de la figure 6 (superposition d'une structure étroite de largeur  $\tau_c$  et d'une structure large de largeur  $\gamma^{-1}$ )



L'amplitude relative de la structure étroite de la figure 6 par rapport à celle de la structure large est égale à la différence entre l'aire de la Lorentzienne exacte de la fig 8 (courbe en traits tiretés) et celle de la Lorentzienne tronquée, rapportée à celle de la Lorentzienne exacte. On retrouve ainsi simplement le rapport  $\tau_c/\tau_R = \gamma\tau_c$ .

④ Relations fluctuation-dissipation dans l'espace des fréquences : Théorème de Nyquist.

- Repartons de la relation (II-25) entre le coefficient de friction  $\gamma$  et la fonction de corrélation de  $F(t)$

On en déduit immédiatement, en remplaçant  $\int_0^\infty \overline{F(t)F(t+\tau)} dt$

par  $\frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{F(t)F(t+\tau)} dt$  [l'intégrant est une fonction pair de  $\tau$ ],  
 et en faisant apparaître la densité spectrale  $J_F(\omega)$  de  $F(t)$   
 [cf équation III-18]

$$\gamma = \frac{1}{2mkT} \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{F(t)F(t+\tau)} dt = \frac{\pi}{mkT} J_F(0) \quad (III-23)$$

La relation fluctuation-dissipation apparaît ainsi comme une relation entre la constante de friction et la densité spectrale de la force de Langevin.

Analogie électrique

Dans un circuit électrique, par exemple une self  $L$ , le courant  $I$  manifeste des fluctuations dues aux interactions des électrons de conduction avec les nombreux autres degrés de liberté du système. Ces fluctuations de courant peuvent être considérées comme étant dues à une tension fluctuante aux bornes du circuit. Comme dans l'analyse du mouvement Brownien, on peut séparer dans cette tension, une partie systématique,  $-RI$ , représentant la dissipation due à la résistance  $R$  du circuit, et une partie purement fluctuante  $V(t)$ . L'équation du circuit s'écrit alors :

$$L \frac{dI}{dt} = -RI + V(t) \quad (II-24)$$

et est très analogue à l'équation de Langevin (II-2) moyennant la correspondance :

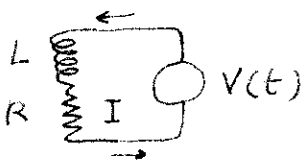


Fig 9

$$\begin{aligned} I &\rightarrow v \\ L &\rightarrow m \\ R &\rightarrow m\gamma \\ V &\rightarrow F \end{aligned} \quad (II-25)$$

Par ailleurs, la mécanique statistique classique permet de montrer que l'énergie moyenne emmagasinée dans la self est à l'équilibre thermodynamique, égale à  $\frac{1}{2} kT$ , ce qui est bien l'équivalent de  $\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{1}{2} kT$ .

On peut donc généraliser au circuit électrique de la figure 9, la relation (III-23) qui devient compte tenu de (III-25)

$$J_V(0) = \frac{1}{\pi} kT R \quad (III-26)$$

Si l'on utilise le fait que  $V(t)$  étant réel,  $J_V(\omega) = J_V(-\omega)$  et que l'on pose  $J_V^+(\omega) = 2J_V(\omega)$ ,  $J_V^+(\omega)$  étant défini seulement entre 0 et  $+\infty$ , on a

$$J_V^+(0) = \frac{2}{\pi} kT R \quad (III-27)$$

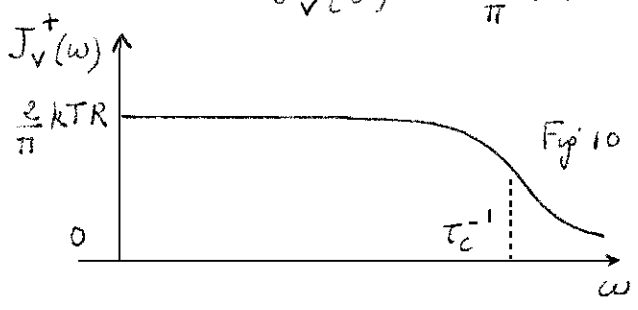


Fig 10

La relation (III-27) (théorème de Nyquist) donne, une fois  $T$  connue, ainsi que la résistance  $R$ , la valeur à la fréquence nulle du spectre de bruit du voltage aux bornes de  $R, L$ . En fait,  $\omega_c$  étant très court  $J_V^+(\omega)$  est une fonction très plate, ne commençant à décroître de la valeur  $\frac{2}{\pi} kT R$  qu'à partir de  $\omega \approx \omega_c^{-1}$  [Fig. 10]

⑤ Filtrage linéaire

a) Relations entrée - sortie dans l'espace des temps - Réponse impulsionnelle

Définitions d'un filtre linéaire

Un filtre linéaire fait correspondre à tout signal d'entrée  $y_e(t)$  (certain ou aléatoire) un signal de sortie  $y_s(t)$  avec les propriétés suivantes :

- (i) La sortie dépend linéairement de l'entrée.
- (ii) Les propriétés du filtre ne changent pas au cours du temps.
- (iii) Causalité : la sortie (effet) ne peut précéder l'entrée (cause).

Réponse impulsionnelle . R(t)

C'est la sortie correspondant à une entrée "impulsionnelle"  $\delta(t)$

$\delta(t) \rightarrow R(t)$  (III - 28)

- D'après (iii)

$R(t) = 0$  pour  $t < 0$  (III - 29)

- D'après (ii), (III - 28) entrainé

$\delta(t - \theta) \rightarrow R(t - \theta)$  (III - 30)

Comme tout signal d'entrée  $y_e(t)$  peut s'écrire sous la forme

$y_e(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\theta y_e(\theta) \delta(t - \theta)$  (III - 31)

on en déduit d'après (III - 30) et la linéarité (i)

$y_s(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\theta y_e(\theta) R(t - \theta) = \int_{-\infty}^t d\theta y_e(\theta) R(t - \theta)$  (III - 32)

(On a utilisé (III - 29)). On voit que la sortie à un instant donné  $t$  dépend de l'entrée à tous les instants antérieurs à  $t$ .

- Si l'entrée est aléatoire, il en est de même pour la sortie. Par contre, nous supposons toujours ici  $R(t)$  certain.

b) Relations entrée - sortie dans l'espace des fréquences - Gain complexe

Soient  $\tilde{y}_e(\omega)$ ,  $\tilde{y}_s(\omega)$ ,  $G(\omega)$  les T.F. de  $y_e(t)$ ,  $y_s(t)$ ,  $R(t)$

$\tilde{y}_{e,s}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt y_{e,s}(t) e^{i\omega t}$  (III - 33)

$G(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt R(t) e^{i\omega t}$  (III - 34)

Comme le produit de convolution se transforme par T.F. en produit ordinaire, on obtient à partir de (III - 32) la relation beaucoup plus simple :

$\tilde{y}_s(\omega) = G(\omega) \tilde{y}_e(\omega)$  (III - 35)

$G(\omega)$  s'appelle le gain complexe. C'est le facteur par lequel est modifiée une exponentielle  $e^{i\omega t}$  de fréquence  $\omega$  lors de la traversée du filtre. On peut dire encore que les exponentielles  $e^{i\omega t}$  sont les fonctions propres du filtre, de valeurs propres  $G(\omega)$ .

c) Puissance spectrale et fonctions de corrélation d'un signal filtré

De (III - 35), on déduit aisément compte tenu de la définitions (III - 17) de la densité spectrale :

$$J_s(\omega) = |G(\omega)|^2 J_e(\omega) \quad (\text{III-36})$$

La densité spectrale du signal de sortie s'obtient en multipliant la densité spectrale du signal d'entrée par le carré du module du gain complexe.

Comme la fonction de corrélation est la T.F. de la densité spectrale, on déduit de (III-36) que la fonction de corrélation du signal de sortie est le produit de convolution de la fonction de corrélation du signal d'entrée par la T.F. du carré du module du gain complexe.

La formule (III-36) est fondamentale pour comprendre les modifications d'un signal aléatoire à la traversée d'un filtre.

Supposons par exemple que le filtre laisse passer sans modifications les fréquences contenues dans un intervalle  $\Delta\omega$  autour de  $\omega_0$  et coupe toutes les autres fréquences (filtre sélectif représenté sur la fig 11)

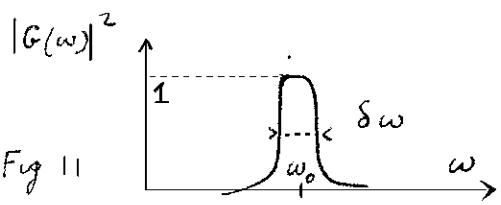


Fig 11

$J_s(\omega)$  s'obtient alors à partir de  $J_e(\omega)$  en ne conservant que la partie contenue dans l'intervalle  $\Delta\omega$  autour de  $\omega_0$ . C'est un bel résultat qui permet de justifier de manière précise le nom de densité spectrale donné à  $J(\omega)$ .

Comme l'importance du bruit associé à une fonction aléatoire centrée  $y(t)$  est caractérisé par  $\overline{y^2}$  et est donné d'après (III-20) par l'intégrale de  $J(\omega)$ , on voit sur (III-36) que le bruit peut être considérablement réduit à la traversée d'un filtre si la largeur de la fonction  $|G(\omega)|^2$  est beaucoup plus faible que celle de la courbe  $J_e(\omega)$ . Par exemple, le mouvement Brownien observé à l'œil semble beaucoup moins erratique qu'il ne l'est en réalité (l'œil coupe en effet toutes les fréquences supérieures à quelques dizaines de hertz).

d) Possibilité d'améliorer l'équation de Langevin.

Si, dans la discussion du § B2, on reporte l'instant initial à  $-\infty$ , on voit que la vitesse  $v(t)$  est reliée à la force  $F(t)$  par la relation :

$$v(t) = \frac{1}{m} \int_{-\infty}^t dt' F(t') e^{-\gamma(t-t')} \quad (\text{III-37})$$

En comparant (III-37) à (III-32), on voit que la correspondance  $F(t) \rightarrow v(t)$  peut être considérée comme un filtrage linéaire de réponse impulsionnelle  $\frac{1}{m} e^{-\gamma t} \theta(t)$  et de gain complexe  $\frac{1}{2\pi m} \frac{1}{\gamma - i\omega}$ .

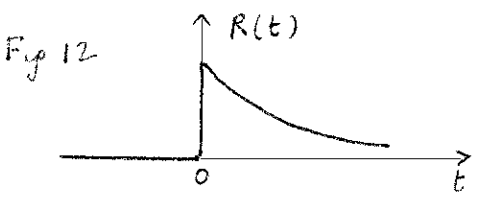


Fig 12

En fait, une telle réponse impulsionnelle représentée sur la figure 12, est peu physique, dans la mesure où elle a un temps de montée infiniment court. Or, la friction ne peut s'établir instantanément. Elle nécessite un temps au moins égal au temps de collision. Il faudrait donc "arrondir" la montée de la courbe de la figure 10, ou, ce qui revient au même, remplacer la constante  $\gamma$  dans le gain complexe par une fonction  $\gamma(\omega)$ , égale à  $\gamma$  pour  $\omega = 0$ , et décroissant très lentement pour  $\omega \gg \tau_c^{-1}$ .



On se convainc <sup>rapidement</sup> alors aisément que l'équation de Langevin est avantagusement <sup>représentée</sup> par une équation intégrodifférentielle du type :

$$m \frac{dv}{dt} = -m \int_{-\infty}^t \gamma(t-t') v(t') dt' + F(t) \quad (\text{III-38})$$

où  $\gamma(t)$  est une fonction du temps, de largeur de l'ordre de  $\tau_c$ , et d'intégrale égale à  $\gamma$ .

Notons en passant qu'il semble beaucoup plus cohérent, si l'on veut tenir compte du temps de corrélation non nul de  $F(t)$ , de tenir compte aussi du caractère retardé de la friction. Nous reviendrons plus loin sur ce point important.

### c) Quelques autres propriétés importantes du filtrage linéaire

Nous nous contenterons ici de les énoncer sans démonstration.

(i) Le fait que  $R(t) = 0$  pour  $t < 0$  (causalité) entraîne des relations importantes entre les parties réelles et imaginaires du gain complexe  $G(\omega)$

$$G(\omega) = G'(\omega) + i G''(\omega) \quad (\text{III-39})$$

$$\begin{cases} G'(\omega) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int d\omega' \frac{G''(\omega')}{\omega' - \omega} \\ G''(\omega) = -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int d\omega' \frac{G'(\omega')}{\omega' - \omega} \end{cases} \quad (\text{III-40})$$

$\mathcal{P}$  désigne partie principale.  $G'$  et  $G''$  sont dites transformées de Hilbert l'une de l'autre.

(ii) Un signal aléatoire passant à travers un filtre linéaire très sélectif (de bande passante très étroite devant les inverses des temps de corrélation du signal) tend à devenir gaussien

But de ce chapitre

Procéder à un rapide survol des notions les plus importantes relatives aux processus aléatoires classiques (en ne se limitant plus aux seules moyennes à 1 ou 2 temps).

Etudier plus particulièrement les processus de Markoff dont la simplicité permet une analyse mathématique beaucoup plus poussée. Introduire à propos de ces processus des équations importantes telles que l'équation de Fokker-Planck.

Souligner les simplifications qui apparaissent également lorsque le processus est gaussien, ou lorsqu'il est à la fois markoffien et gaussien. Appliquer les résultats généraux obtenus au mouvement Brownien.

① Quelques notions valables pour tous les processus aléatoires classiques

a) Définition d'un processus aléatoire

- Fonction  $y(t)$  [ou ensemble de fonctions  $y(t), z(t), \dots$ ] non connue avec certitude
- Très grand nombre de "réalisations" possibles de cette fonction.
- Prévisions statistiques effectuées grâce à des moyennes d'ensemble sur ces diverses réalisations.

b) Comment caractériser complètement un processus aléatoire?

$W_1(y, t_1) dy$  : Probabilité d'avoir à l'instant  $t_1$   $y$  compris entre  $y_1$  et  $y_1 + dy_1$

$W_2(y_1, t_1, y_2, t_2) dy_1 dy_2$  : Pbté d'avoir  $y_1$  entre  $y_1$  et  $y_1 + dy_1$  à  $t_1$  et  $y_2$  entre  $y_2$  et  $y_2 + dy_2$  à  $t_2$

et ainsi de suite ....

Le processus aléatoire est entièrement défini si l'on connaît toutes les densités de probabilité  $W_n(y_1, t_1, y_2, t_2, \dots, y_n, t_n)$  pour toutes les valeurs de  $n$ , et,  $n$  étant fixé, pour tous les instants  $t_1, t_2, \dots, t_n$ .

Exemples de calculs de moyennes :

$$\overline{y(t_1)} = \int dy_1 y_1 W_1(y_1, t_1) \quad \overline{y(t_1) y(t_2)} = \iint dy_1 dy_2 y_1 y_2 W_2(y_1, t_1, y_2, t_2) \quad (IV-1)$$

c) Egalités satisfaites par les densités de probabilité  $W_n$

Sont postulées - Découlent de l'interprétation probabiliste des  $W_n$

$$W_n \geq 0 \quad \iint \dots \int dy_1 \dots dy_n W_n(y_1, t_1, \dots, y_n, t_n) = 1 \quad (\text{Normalisation}) \quad (IV-2)$$

$W_n$  : fonction symétrique de  $y_1, t_1, y_2, t_2, \dots, y_n, t_n$

Si  $p < n$ ,  $W_p$  peut s'obtenir à partir de  $W_n$ . Par exemple :

$$W_2(y_1, t_1, y_3, t_3) = \int dy_2 W_3(y_1, t_1, y_2, t_2, y_3, t_3) \quad (IV-3)$$

d) Stationnarité. Si le processus est stationnaire,

$$W_n(y_1, t_1, y_2, t_2, \dots, y_n, t_n) = W_n(y_1, t_1 + \tau, y_2, t_2 + \tau, \dots, y_n, t_n + \tau) \quad (IV-4)$$

Nous le supposons à partir de maintenant.

e) Probabilités conditionnelles

- A partir de  $W_1$  et  $W_2$ , on peut introduire une probabilité conditionnelle  $P_1$  :

$$W_2(y_1, t_1, y_2, t_2) = W_1(y_1, t_1) P_1(y_1, t_1 | y_2, t_2) \quad (IV-5)$$

$P_1(y_1, t_1 | y_2, t_2)$  : pbté pour que, ayant trouvé  $y_1$  à  $t_1$ , on trouve ensuite  $y_2$  à  $t_2$ .

- De même, à partir de  $W_2$  et  $W_3$ , on introduit  $P_2$  :

$$W_3(y_1, t_1, y_2, t_2, y_3, t_3) = W_2(y_1, t_1, y_2, t_2) P_2(y_1, t_1, y_2, t_2 | y_3, t_3) \quad (IV-6)$$

$P_2(y_1, t_1, y_2, t_2 | y_3, t_3)$  : pbte pour que ayant trouvé  $y_1$  à  $t_1$ , et  $y_2$  à  $t_2$ , on trouve ensuite  $y_3$  à  $t_3$ .

- Et ainsi de suite, ...  $P_{n-1}(y_1, t_1, y_2, t_2, \dots, y_{n-1}, t_{n-1} | y_n, t_n)$  est la pbte pour que ayant trouvé  $y_1$  à  $t_1, y_2$  à  $t_2, \dots, y_{n-1}$  à  $t_{n-1}$ , on trouve ensuite  $y_n$  à  $t_n$ .

- De (IV-5) et (IV-6) on déduit :

$$W_3(y_1, t_1, y_2, t_2, y_3, t_3) = W_1(y_1, t_1) P_1(y_1, t_1 | y_2, t_2) P_2(y_1, t_1, y_2, t_2 | y_3, t_3) \tag{IV-7}$$

et plus généralement

$$W_n(y_1, t_1, y_2, t_2, \dots, y_n, t_n) = W_1(y_1, t_1) P_1(y_1, t_1 | y_2, t_2) P_2(y_1, t_1, y_2, t_2 | y_3, t_3) \dots P_{n-1}(y_1, t_1, y_2, t_2, \dots, y_{n-1}, t_{n-1} | y_n, t_n) \tag{IV-8}$$

Chaque densité  $W_n$  peut donc s'exprimer en fonction de  $W_1$  et des pbtes conditionnelles  $P_1, P_2, \dots, P_{n-1}$ .

- En identifiant les 2 valeurs de  $W_2(y_1, t_1, y_3, t_3)$  obtenues, d'une part en remplaçant  $y_2, t_2$  par  $y_3, t_3$  dans (IV-5), d'autre part en intégrant (IV-7) sur  $y_2$  et en utilisant (IV-3), on obtient l'identité suivante

$$P_1(y_1, t_1 | y_3, t_3) = \int dy_2 P_1(y_1, t_1 | y_2, t_2) P_2(y_1, t_1, y_2, t_2 | y_3, t_3) \tag{IV-9}$$

- Stationnarité. Elle implique qu'on peut écrire :

$$P_1(y_1, t_1 | y_2, t_2) = P_1(y_1 | y_2, \tau) \text{ avec } \tau = t_2 - t_1 \tag{IV-10}$$

- Normalisation. De (IV-2) on déduit aisément :

$$\int dy_2 P_1(y_1, t_1 | y_2, t_2) = 1 \tag{IV-11}$$

### 2) Processus de Markoff

a) Définition : Un processus est dit de Markoff si,  $\forall n$

$$P_{n-1}(y_1, t_1, y_2, t_2, \dots, y_{n-1}, t_{n-1} | y_n, t_n) = P_1(y_{n-1}, t_{n-1} | y_n, t_n) \tag{IV-12}$$

Interprétation : une fois arrivé en  $y_{n-1}$  à l'instant  $t_{n-1}$  après être passé par  $y_1$  à  $t_1, y_2$  à  $t_2, \dots$ , le système évolue ensuite d'une manière qui ne dépend que de  $y_{n-1}$ . En d'autres termes, l'évolution d'un système markoffien à partir d'un instant donné ne dépend que de l'état à cet instant et non de toute l'histoire passée.

b) Comment caractériser complètement un processus de Markoff ?

En reportant la définition (IV-12) dans (IV-8) et en écrivant, pour simplifier les notations,  $p(y, t | y', t')$  au lieu de  $P_1(y, t | y', t')$ , on obtient :

$$W_n(y_1, t_1, y_2, t_2, \dots, y_n, t_n) = W_1(y_1, t_1) p(y_1, t_1 | y_2, t_2) p(y_2, t_2 | y_3, t_3) \dots p(y_{n-1}, t_{n-1} | y_n, t_n) \tag{IV-13}$$

Toutes les densités de pbte  $W_n$  sont donc déterminées si l'on connaît

- la densité  $W_1$
- la probabilité conditionnelle élémentaire  $p(y, t | y', t')$

Très souvent la densité  $W_1(y)$  (indépendante de  $t$  par suite de la stationnarité) représente la distribution d'équilibre que l'on atteint au bout d'un temps  $\tau$  suffisamment long, quel que soit l'état  $y_0$  d'où l'on parte. Dans ce cas, on a

$$W_1(y) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} p(y_0 | y, \tau) \tag{IV-14}$$

et le processus de Markoff est <sup>(alors)</sup> entièrement défini par la donnée de  $p(y_0 | y, \tau)$ . On notera la simplification énorme par rapport à un processus aléatoire quelconque qui nécessite la somme d'une infinité de densités  $W_n$ .

Physiquement,  $P(y_0|yT)$  permet d'étudier comment le "bruit" IV-3  
apparaît dans le système. Si l'on part d'un très grand nombre de  
systèmes, tous dans l'état certain  $y_0$ , ils seront distribués, un instant  
 $T$  après, suivant la loi  $P(y_0|yT)$  [comparer avec la discussion du  
§ B 2 du chapitre précédent, en notant toutefois qu'on étudie ici la  
distribution complète et non pas seulement l'écart quadratique moyen]

### c) Equation de Smoluchowski

La relation (IV-9) est valable pour tout processus aléatoire. Si le  
processus est markoffien, cette relation devient, compte tenu de (IV-12) :

$$P(y_1, t_1 | y_3, t_3) = \int dy_2 P(y_1, t_1 | y_2, t_2) P(y_2, t_2 | y_3, t_3) \quad (IV-15)$$

C'est l'équation de Smoluchowski qui impose une contrainte sur  
la pbté conditionnelle élémentaire.

Remarque : On notera la ressemblance entre (IV-15) et l'équation quantique

$$\langle y_1, t_1 | y_3, t_3 \rangle = \int dy_2 \langle y_1, t_1 | y_2, t_2 \rangle \langle y_2, t_2 | y_3, t_3 \rangle \quad (IV-16)$$

où  $|y, t\rangle$  représente le vecteur propre, de valeur propre  $y$ , de l'opérateur  
position  $Y(t)$  dans le point de vue de Heisenberg [l'équation (IV-16) s'obtient  
en insérant la relation de fermeture relative à  $Y(t_2)$  entre  $\langle y_1, t_1 |$  et  $|y_3, t_3\rangle$ ]  
Il faut bien noter cependant que  $\langle y_1, t_1 | y_3, t_3 \rangle$  est une amplitude de  
pbté et non une pbté. L'équation (IV-16) exprime que pour aller de  
 $y_1, t_1$  à  $y_3, t_3$ , la particule peut emprunter plusieurs chemins et que les  
amplitudes associées à ces divers chemins interfèrent. Les interprétations des  
équations (IV-15) et (IV-16) sont donc tout à fait différentes.

### d) Etablissement d'une "équation pilote" à partir de l'équation de Smoluchowski

#### i) Fonction de distribution $P(y, t)$

Supposons qu'à un instant initial  $t_0$  on possède sur le système une  
certaine information, caractérisée par une fonction de distribution  $P(y_0, t_0)$   
donnant la pbté d'avoir  $y$  entre  $y_0$  et  $y_0 + dy_0$ .  $P(y_0, t_0)$  n'est en général  
pas la distribution d'équilibre  $W_1(y_0)$ . On peut dire encore qu'on considère  
à  $t_0$  un très grand nombre de systèmes identiques, dont une proportion  
 $P(y_0, t_0) dy_0$  part de la valeur certaine  $y_0$ . Que vont devenir ces systèmes  
à l'instant  $t$ ? Quelle va être leur distribution  $P(y, t)$ ? Peut-on  
obtenir une équation d'évolution pour  $P(y, t)$ ? [analogie avec la  
densité dans l'espace de phases et l'équation de Liouville en mécanique  
statistique].

#### ii) Equations d'évolution de la fonction de distribution

- Les systèmes partis de  $y_0$  sont distribués, un instant  $t$  après,  
suivant la loi  $P(y_0|y, t)$ . On en déduit que :

$$P(y, t) = \int dy_0 P(y_0, t_0) P(y_0|y, t-t_0) \quad (IV-17)$$

$$P(y, t+\Delta t) = \int dy_0 P(y_0, t_0) P(y_0|y, t+\Delta t-t_0) \quad (IV-18)$$

- Peut-on relier directement  $P(y, t+\Delta t)$  à  $P(y, t)$  sans passer  
par l'intermédiaire de la distribution initiale? Il suffit pour cela  
d'utiliser l'équation de Smoluchowski

$$P(y_0|y, t+\Delta t-t_0) = \int dy' P(y_0|y', t-t_0) P(y'|y, \Delta t) \quad (IV-19)$$

qui, reportée dans (IV-18) donne, compte tenu de (IV-17) :

$$P(y, t + \Delta t) = \iint dy_0 dy' P(y_0, t_0) P(y_0 | y', t - t_0) P(y' | y, \Delta t)$$

$$= \int dy' P(y', t) p(y' | y, \Delta t) \tag{IV-20}$$

- Il importe de bien réaliser que l'établissement d'une relation directe entre  $P(y, t + \Delta t)$  et  $P(y', t)$  n'est possible qu'en prenant le processus est de Markoff. Dans le cas d'un processus quelconque, on peut toujours écrire (IV-17) et (IV-18) [en remplaçant  $p$  par  $p_1$ ]. Mais l'équation (IV-19) n'est plus valable. Il faut repartir de (IV-9) qui donne dans ce cas

$$P_1(y_0 | y, t + \Delta t - t_0) = \int dy' P_1(y_0 | y', t - t_0) P_2(y_0; y', t - t_0 | y, t + \Delta t - t_0) \tag{IV-21}$$

l'équivalent de l'équation (IV-20) devient alors

$$P(y, t + \Delta t) = \iint dy_0 dy' P(y_0, t_0) P_1(y_0 | y', t - t_0) P_2(y_0; y', t - t_0 | y, t + \Delta t - t_0) \tag{IV-22}$$

le fait que  $P_2$  dépende maintenant de  $y_0$  empêche de faire apparaître simplement  $P(y', t)$  lors de l'intégration sur  $y_0$  (comme dans IV-20).

iii) Interprétation physique

Pour interpréter (IV-20), "discrétisons"  $y$ , c-à-d découpons l'axe des  $y$  en intervalles très petits repérés par un indice discret  $i$  et remplaçons la fonction  $P(y, t)$  par la suite discrète  $P(y_i, t)$ . L'équation (IV-20) devient alors

$$P(y_i, t + \Delta t) = \sum_j P(y_j, t) P(y_j | y_i, \Delta t) \tag{IV-23}$$

$P(y_j | y_i, \Delta t)$  peut être interprété comme la probabilité de transition de la "case"  $j$  vers la "case"  $i$  au cours du temps  $\Delta t$ . Récrivons alors (IV-23) :

$$P(y_i, t + \Delta t) = P(y_i, t) P(y_i | y_i, \Delta t) + \sum_{j \neq i} P(y_j, t) P(y_j | y_i, \Delta t) \tag{IV-24}$$

Comme, d'après la normalisation (IV-11)

$$\sum_e P(y_e | y_e, \Delta t) = 1 \tag{IV-25}$$

le 1<sup>er</sup> terme du 2<sup>nd</sup> membre de (IV-24) peut être mis sous la forme

$$P(y_i, t) P(y_i | y_i, \Delta t) = P(y_i, t) + P(y_i, t) [P(y_i | y_i, \Delta t) - 1]$$

$$= P(y_i, t) - \sum_{e \neq i} P(y_i, t) P(y_i | y_e, \Delta t) \tag{IV-26}$$

de sorte qu'il vient finalement :

$$P(y_i, t + \Delta t) - P(y_i, t) = - \sum_{e \neq i} P(y_i, t) P(y_i | y_e, \Delta t) + \sum_{j \neq i} P(y_j, t) P(y_j | y_i, \Delta t) \tag{IV-27}$$

L'interprétation de (IV-27) est très claire : la variation du nombre de systèmes dans la case  $i$  au cours de  $\Delta t$  est due au départ de systèmes initialement dans  $i$  vers d'autres cases  $e$  et à l'arrivée dans la case  $i$  de systèmes initialement dans d'autres cases  $j$ .

Equation très analogue à l'équation de Boltzmann de la théorie cinétique des gaz.

Remarque : On peut se demander comment définir un processus de Markoff quantique. Par suite de la différence fondamentale d'interprétation entre IV-15 et IV-16, il ne semble pas possible de partir de la notion de probabilité conditionnelle. Par contre, on peut partir de l'opérateur dérivé  $p$  [analogue de  $P(y, t)$ ] et dire que le processus est de Markoff si la vitesse de variations de  $p$  à l'instant  $t$  ne dépend que de  $p(t)$  et non de l'histoire passée de  $p$ . Bien sûr, si  $p$  englobe tous les degrés de liberté, on a  $i \frac{d}{dt} p = [H, p]$  et une telle situation est réalisée. Mais ce n'est plus forcément le cas si l'on considère un sous-système du système global et l'opérateur dérivé réduit correspondant.

e) Cas d'un processus à diffusion lente - Equations de FOKKER-Planck

Repartons de (IV-20), mais supposons maintenant que le processus soit à diffusion lente, c-à-d que, pour Δt petit, P(y'|y, Δt) ne prend de valeurs notable que pour des valeurs de y' très proches de y. Posons alors

Δy = y - y' (IV-28)

et récrivons (IV-20) sous la forme :

P(y, t+Δt) = ∫ dΔy P(y-Δy, t) P(y-Δy|y, Δt) (IV-29)

L'intégrant de (IV-29) est une fonction de y et Δy, variant lentement en fonction de y. La présence de P entraine que Δy reste petit, ce qui permet d'effectuer un développement de Taylor de l'intégrant en puissances de Δy autour du point y+Δy :

P(y-Δy, t) P(y-Δy|y, Δt) = P(y, t) P(y|y+Δy, Δt) + ∑\_{n=1}^∞ (-1)^n (Δy)^n / n! ∂^n / ∂y^n P(y, t) P(y|y+Δy, Δt)

Repartons alors (IV-30) dans (IV-29) et intervenons l'intégrale sur Δy (IV-30) et la dérivation par rapport à y. Il vient :

P(y, t+Δt) = P(y, t) ∫ dΔy P(y|y+Δy, Δt) + ∑\_{n=1}^∞ (-1)^n ∂^n / ∂y^n P(y, t) 1/n! ∫ dΔy (Δy)^n P(y|y+Δy, Δt) (IV-31)

D'après la normalisation (IV-11), le 1er terme du 2e membre vaut P(y, t). Faisons alors passer ce terme au 1er membre, divisons par Δt, et prenons la limite Δt → 0. Il vient :

∂ / ∂t P(y, t) = ∑\_{n=1}^∞ (-1)^n ∂^n / ∂y^n P(y, t) Lim\_{Δt → 0} 1/n! 1/Δt ∫ dΔy (Δy)^n P(y|y+Δy, Δt) (IV-32)

Introduisons alors les moments Mn(y)

Mn(y) = Lim\_{Δt → 0} 1/n! 1/Δt ∫ dΔy (Δy)^n P(y|y+Δy, Δt) (IV-33)

Mn(y) est, au facteur 1/n! près, le produit par Δt de la moyenne de l'accroissement (Δy)^n subi au cours du temps Δt par la fonction aléatoire partant de y. Par exemple, M2(y) a la signification d'un coefficient de diffusion. On obtient donc finalement

∂ / ∂t P(y, t) = ∑\_{n=1}^∞ (-1)^n ∂^n / ∂y^n Mn(y) P(y, t) (IV-34)

Equations aux dérivées partielles appelée équation de Fokker-Planck généralisée. Calculer P(y0, t0 | y, t) revient à trouver la solution de cette équation se réduisant à δ(y-y0) pour t=t0, c-à-d la fonction de Green de (IV-34).

Remarques

- (i) Dans de nombreux cas, les moments d'ordre > 2 sont nuls. L'équation (IV-34) se réduit alors à une équation aux dérivées partielles d'ordre 1 en t et 2 en y, qui est la vraie équation de Fokker-Planck. Nous avons rencontré une telle équation dans le cours 75-76 (page XII-8) et montré alors que le terme en M1 correspond à un déplacement de la distribution (drift) alors que le terme en M2 correspond à un élargissement (diffusion).
- (ii) L'équation de Fokker-Planck étudiée en 75-76 était obtenue à partir d'une équation quantique. Or nous avons indiqué plus haut les difficultés qu'il y avait à introduire en théorie quantique une telle conditionnelle et une équation de Smolouchowski (différences d'interprétation entre IV-15 et IV-16). Le paradoxe est levé si l'on se souvient que l'équation de Fokker-Planck étudiée en 75-76 décrivait l'évolution non d'une vraie densité de probabilité mais d'une densité de quasi-probabilité.

a) Rappels sur les variables aléatoires gaussiennes

Variable aléatoire gaussienne à 1 dimension

C'est une grandeur  $x$  non connue avec certitude à laquelle est associée une loi de probé gaussienne :

$$P(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-x^2/2\sigma^2} \quad (IV-35)$$

$\sigma$  : écart quadratique moyen (on suppose  $\bar{x} = 0$ )

La fonction caractéristique  $\varphi(u)$ , T.F. de  $P(x)$ , s'écrit

$$\varphi(u) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{iux} p(x) = e^{-\frac{1}{2}\sigma^2 u^2} \quad (IV-36)$$

Variable aléatoire gaussienne à  $n$  dimensions

- Une v.a. à  $n$  dimensions est un ensemble de  $n$  grandeurs  $x_1, x_2, \dots, x_n$  non connues avec certitude. Soient  $p(x_1, x_2, \dots, x_n)$  et  $\varphi(u_1, u_2, \dots, u_n)$  la loi de probé et la fonction caractéristique.

$$\varphi(u_1, u_2, \dots, u_n) = \int \dots \int dx_1 \dots dx_n e^{i \sum_i u_i x_i} p(x_1, \dots, x_n) \quad (IV-37)$$

L'intérêt de  $\varphi$  est que les dérivées de  $\varphi$  à l'origine sont liés aux divers moments. Par exemple, on obtient aisément à partir de IV-37

$$\frac{\partial^2}{\partial u_i \partial u_j} \varphi(u_1, \dots, u_n) \Big|_{u_1 = \dots = u_n = 0} = -\overline{x_i x_j} \quad (IV-38)$$

$$\frac{\partial^4}{\partial u_i \partial u_j \partial u_k \partial u_l} \varphi(u_1, \dots, u_n) \Big|_{u_1 = \dots = u_n = 0} = \overline{x_i x_j x_k x_l} \quad (IV-39)$$

- Une v.a. à  $n$  dimensions est gaussienne si la fonction caractéristique est de la forme :

$$\varphi(u_1, \dots, u_n) = e^{-\frac{1}{2} \sum_i \sum_j c_{ij} u_i u_j} \quad (IV-40)$$

- Interprétation des  $c_{ij}$ . En portant (IV-40) dans (IV-38), on obtient :

$$c_{ij} = \overline{x_i x_j} = c_{ji} \quad (IV-41)$$

Une variable aléatoire gaussienne est donc entièrement définie par les corrélations  $c_{ij} = \overline{x_i x_j}$ . En écrivant que,  $\forall \lambda_i, (\sum_i \lambda_i x_i)^2 \geq 0$ , on démontre aisément que la matrice  $C$ , d'éléments  $c_{ij}$  est définie positive et admet donc une inverse.

- Moments d'ordre supérieurs à 2. En portant (IV-40) dans (IV-39), on obtient aisément

$$\overline{x_i x_j x_k x_l} = \overline{x_i x_j} \overline{x_k x_l} + \overline{x_i x_k} \overline{x_j x_l} + \overline{x_i x_l} \overline{x_j x_k} \quad (IV-42)$$

égalité qui se généralise aisément à tous les moments pairs, qui se calculent ainsi en fonction des corrélations  $c_{ij}$  (les moments impairs étant nuls)

- Expression explicite de la loi de probé  $P(x_1, \dots, x_n)$ , T.F. de  $\varphi(u_1, \dots, u_n)$

$$P(x_1, \dots, x_n) = \frac{1}{(2\pi)^n} \int \dots \int du_1 \dots du_n e^{-i \sum_i u_i x_i} e^{-\frac{1}{2} \sum_i \sum_j c_{ij} u_i u_j} \quad (IV-43)$$

En faisant apparaître les valeurs propres et vecteurs propres de la matrice  $\|c_{ij}\|$ , on transforme l'intégrale à  $n$  dimensions (IV-43) en 1 produit de  $n$  intégrales simples, ce qui donne

$$P(x_1, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^n \text{Det } C}} e^{-\frac{1}{2} \sum_i \sum_j b_{ij} x_i x_j} \quad (IV-44)$$

$\|b_{ij}\|$  est la matrice inverse de la matrice  $C$  d'éléments  $\|c_{ij}\|$

- Indépendance et non-corrélation

2 v.a.  $x_i$  et  $x_j$  sont non corrélés si  $\overline{x_i x_j} = \overline{x_i} \overline{x_j}$ . Elles sont indépendantes si la loi de probé factorise  $P(x_i, x_j) = P(x_i) P(x_j)$ . L'indépendance entraîne la non-corrélation mais la réciproque n'est pas vraie.

S'il s'agit de v.a. gaussiennes, la non-corrélation entraîne que les matrices  $C$  et  $B$  sont diagonales, et que par suite  $P$  est factorisé. Dans le cas gaussien, indépendance et non-corrélation sont donc des notions équivalentes.

- Un théorème utile (énoncé sans démonstration)

Toute superposition linéaire de v.à. gaussiennes est une v.à. gaussienne.

b) Définition d'un processus aléatoire gaussien stationnaire (dans l'espace des temps)

Fixons  $n$  instants arbitraires  $t_1, t_2, \dots, t_n$ . L'ensemble des valeurs prises par la fonction aléatoire  $y(t)$  en ces  $n$  instants  $\{y(t_1), \dots, y(t_n)\}$  forme une v.à. à  $n$  dimensions

La fonction aléatoire est gaussienne si, quels que soient  $t_1, t_2, \dots, t_n$ , et quel que soit le nombre  $n$  de ces instants,  $\{y(t_1), \dots, y(t_n)\}$  est une v.à. gaussienne à  $n$  dimensions.

Comme chacun de ces ensembles est alors entièrement défini par la somme des corrélations  $y(t_i)y(t_j)$ , il en est de même pour la fonction aléatoire elle-même qui est entièrement définie par la fonction de corrélation  $g(t'-t) = \overline{y(t)y(t')}$ . En particulier, toutes les moyennes à plus de 2 temps sont calculables à partir de la fonction de corrélation. Par exemple, d'après (IV-42)

$$\overline{y_1 y_2 y_3 y_4} = \overline{y_1 y_2} \overline{y_3 y_4} + \overline{y_1 y_3} \overline{y_2 y_4} + \overline{y_1 y_4} \overline{y_2 y_3} \quad \text{où } y_i = y(t_i) \quad (IV-45)$$

c) Conséquences sur les coefficients de Fourier

- D'après (III-2) ou (III-3), chaque coefficient de Fourier est une combinaison linéaire des  $y(t)$  correspondant à toutes les valeurs de  $t$ . D'après le théorème énoncé à la fin du § 3a, les coefficients de Fourier de  $y(t)$  sont donc aussi des v.à. gaussiennes.

- Nous avons vu au § C 2 du chapitre précédent que la stationnarité de  $y(t)$  impliquait que les deux coefficients de Fourier étaient non-corrélés.

Comme ils sont de plus gaussiens, ils sont indépendants.

- En résumé, les coefficients de Fourier d'une fonction aléatoire gaussienne sont des v.à. indépendantes gaussiennes, l'écart quadratique moyen de chacun de ces coefficients étant tout simplement proportionnel à la densité spectrale du processus, T.F. de la fonction de corrélation.

d) Calcul de quelques probabilités conditionnelles.

- Nous pouvons toujours supposer sans perte de généralité que

$$\overline{y^2} = 1 \quad (IV-46)$$

(il suffit de normer  $y$  en le divisant par  $\sqrt{\overline{y^2}}$ ).

-  $W_1(y, t_1)$ , qui ne dépend pas de  $t_1$ , est la loi de prob. de la v.à. gaussienne à 1 dimension  $y(t_1)$ . D'après (IV-35) et (IV-46), on a

$$W_1(y_1) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-y_1^2/2} \quad (IV-47)$$

-  $W_2(y_1, t_1, y_2, t_2)$ , qui ne dépend que de  $t_2 - t_1$ , est la loi de prob. de la v.à. gaussienne à 2 dimensions  $\{y(t_1), y(t_2)\}$ . Posons

$$C_{ij} = \overline{y(t_i)y(t_j)} = C_{ji} = g(t_j - t_i) \quad (IV-48)$$

D'après (IV-46),  $C_{ii} = 1$ . On déduit alors de (IV-44) que

$$W_2(y_1, t_1, y_2, t_2) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^2 \text{Det} C}} e^{-\frac{1}{2}[b_{11} y_1^2 + b_{22} y_2^2 + 2b_{12} y_1 y_2]} \quad (IV-49)$$

où la matrice  $B = \|b_{ij}\|$  est l'inverse de  $C = \|C_{ij}\|$

$$B = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{pmatrix} \quad B^{-1} = C = \begin{pmatrix} 1 & c_{12} \\ c_{21} & 1 \end{pmatrix} \quad (IV-50)$$

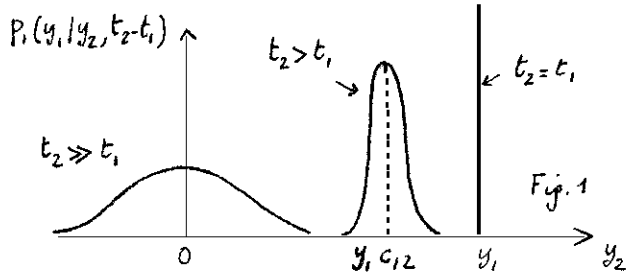
On obtient ainsi

$$W_2(y_1, t_1, y_2, t_2) = \frac{1}{2\pi \sqrt{1 - c_{12}^2}} e^{-\frac{1}{2}[y_1^2 + y_2^2 - 2c_{12} y_1 y_2] / (1 - c_{12}^2)} \quad (IV-51)$$

- A partir des expressions (IV-47) et (IV-51) de  $W_1$  et  $W_2$ , on déduit aisément, compte tenu de (IV-5) :



$$P_1(y_1, y_2, t_2 - t_1) = \frac{W_2(y_1, t_1, y_2, t_2)}{W_1(y_1, t_1)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\sqrt{1-c_{12}^2}} e^{-\frac{(y_2 - y_1 c_{12})^2}{2(1-c_{12}^2)}} \quad (IV-52)$$



Considérée comme fonction de  $y_2$ ,  $P_1(y_1, y_2, t_2 - t_1)$  est une gaussienne normalisée, centrée en  $y_1 c_{12}$  et de largeur  $\sqrt{1-c_{12}^2}$ . Quand  $t_2 - t_1$  croît de 0 à  $\infty$ ,  $c_{12}$  décroît de 1 à 0. Le centre de la gaussienne décroît donc de  $y_1$  à 0 et sa largeur croît de 0 à 1 (Fig. 1)

- On pourrait de même calculer  $W_3(y_1, t_1, y_2, t_2, y_3, t_3)$  qui, d'après (IV-44) s'écrit

$$W_3(y_1, t_1, y_2, t_2, y_3, t_3) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^3 \text{Det } C}} e^{-\frac{1}{2} [\beta_{11} y_1^2 + \beta_{22} y_2^2 + \beta_{33} y_3^2 + 2\beta_{12} y_1 y_2 + 2\beta_{13} y_1 y_3 + 2\beta_{23} y_2 y_3]} \quad (IV-53)$$

où la matrice  $B = \|\beta_{ij}\|$  est l'inverse de  $C = \|c_{ij}\|$

$$B = \begin{pmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \beta_{13} \\ \beta_{21} & \beta_{22} & \beta_{23} \\ \beta_{31} & \beta_{32} & \beta_{33} \end{pmatrix} \quad B^{-1} = C = \begin{pmatrix} 1 & c_{12} & c_{13} \\ c_{21} & 1 & c_{23} \\ c_{31} & c_{32} & 1 \end{pmatrix} \quad (IV-54)$$

En divisant  $W_3(y_1, t_1, y_2, t_2, y_3, t_3)$  par  $W_2(y_1, t_1, y_2, t_2)$ , on obtiendrait alors, compte tenu de (IV-6), la pbté conditionnelle  $P_2(y_1, t_1, y_2, t_2 | y_3, t_3)$ .

④ Processus à la fois markoffiens et gaussiens. Théorème de Doob.

- Si l'on veut que le processus soit markoffien, il faut, d'après (IV-12), que  $P_2(y_1, t_1, y_2, t_2 | y_3, t_3)$  ne dépende pas de  $y_1$ .

- En comparant (IV-53) et (IV-49), on voit qu'il n'y a pas de terme en  $y_1, y_3$  dans  $W_2$ . Les termes en  $y_1, y_3$  de  $W_3$  ne peuvent donc disparaître lors de la division de  $W_3$  par  $W_2$  (qui donne  $P_2$ ). Comme  $y_1$  ne doit pas apparaître dans  $P_2$ , le coefficient de  $y_1, y_3$  dans  $W_3$  doit être nul

$$\beta_{13} = 0 \quad (IV-55)$$

Par contre, les 2 expressions (IV-53) et (IV-49) contiennent toutes deux des termes en  $y_1^2$  et  $y_1, y_2$ . Ces termes disparaîtront lors de la division de  $W_3$  par  $W_2$  si

$$b_{11} = \beta_{11} \quad b_{12} = \beta_{12} \quad (IV-56)$$

- D'après (IV-54),  $\beta_{13}$  est proportionnel au mineur de  $c_{13}$  dans  $C$ . Donc la condition (IV-55) s'écrit

$$c_{32} c_{21} - c_{31} = 0 \quad (IV-57)$$

- Calculons alors le déterminant de la matrice  $C$  donnée en (IV-54):

$$\text{Det } C = 1 + 2c_{12} c_{23} c_{31} - c_{12}^2 - c_{13}^2 - c_{23}^2 \quad (IV-58)$$

Si l'on utilise la relation (IV-57), on peut alors transformer cette expression. En effet, comme  $2c_{12} c_{23} c_{31} = 2c_{12}^2 c_{23}^3$  et que  $c_{13}^2 = c_{12}^2 c_{23}^2$ , il vient

$$\text{Det } C = (1 - c_{12}^2)(1 - c_{23}^2) \quad (IV-59)$$

En inversant  $C$ , on obtient alors, compte tenu de (IV-59)

$$\beta_{11} = \frac{1}{1 - c_{12}^2} \quad \beta_{12} = \frac{-c_{12}}{1 - c_{12}^2} \quad (IV-60)$$

Ces expressions de  $\beta_{11}$  et  $\beta_{12}$  coïncident avec celles de  $b_{11}$  et  $b_{12}$  obtenues en inversant la matrice  $C$  donnée en (IV-50)

- Finalement, il ressort de ce qui précède que, si la relation (IV-57) est satisfaite, alors les conditions (IV-55) sont remplies. Or, d'après (IV-48), la relation (IV-57) s'écrit

$$g(t_3 - t_2) g(t_2 - t_1) = g(t_3 - t_1) \tag{IV-61}$$

Il s'agit là d'une équation fonctionnelle dont la solution est une exponentielle  $g(\tau) = e^{-\gamma \tau}$  (rappelons que  $g(0) = 1$ )

En conclusion, pour qu'un processus gaussien soit de plus markoffien, il faut que la fonction de corrélation soit une exponentielle, et donc que la densité spectrale soit une lorentzienne (théorème de Doob)

- Nous avons considéré jusqu'ici un processus aléatoire à 1 dimension, défini par une seule fonction aléatoire  $y(t)$ . On peut envisager des situations plus compliquées de processus aléatoire à  $n$  dimensions. Par exemple, pour  $n = 2$ , on a 2 fonctions aléatoires  $y(t)$  et  $z(t)$ , et au lieu d'une fonction de corrélation une "matrice de corrélation"

$$R(\tau) = \begin{pmatrix} \overline{y(t)y(t+\tau)} & \overline{y(t)z(t+\tau)} \\ \overline{z(t)y(t+\tau)} & \overline{z(t)z(t+\tau)} \end{pmatrix} \tag{IV-62}$$

On a alors  $R(\tau) = \tilde{R}(-\tau)$  (ou  $\tilde{A}$  est la transposée de  $A$ ). Le théorème de Doob se généralise aisément. Pour qu'un processus gaussien à  $n$  dimensions soit de plus markoffien, il faut que la matrice de corrélation  $R(\tau)$  soit de la forme  $e^{Q\tau}$  où  $Q$  est une matrice  $n \times n$  généralement non symétrique (on a supposé  $R(0) = \mathbb{I}$ ). Comme les valeurs propres de  $Q$  sont en général complexes, les densités spectrales, obtenues en prenant la TF des éléments de (IV-62) ont une forme plus compliquée que celle d'une simple lorentzienne.

5) Application au modèle de Langevin du mouvement Brownien.

- Revenons à l'équation de Langevin (II-2), en supposant maintenant (hypothèse 3) que  $F(t)$  est une fonction aléatoire gaussienne.
- D'après la relation (III-21) entre les coeff<sup>s</sup> de Fourier  $C_v(\omega)$  et  $C_F(\omega)$  de  $v(t)$  et  $F(t)$

$$C_v(\omega) = \frac{1}{m} \frac{1}{\gamma + i\omega} C_F(\omega) \tag{IV-63}$$

Comme  $(\gamma + i\omega)^{-1}$  est une fonction certaine de  $\omega$ ,  $C_v(\omega)$  a les mêmes propriétés statistiques que  $C_F(\omega)$ .  $C_v(\omega)$  est donc, comme  $C_F(\omega)$ , une variable aléatoire gaussienne. Donc  $v(t)$  est, comme  $F(t)$ , une fonction aléatoire gaussienne, entièrement caractérisée par la fonction de corrélation  $\overline{v(t)v(t')}$ .

- Revenons à l'égalité (III-22) entre densités spectrales  $J_v(\omega)$  et  $J_F(\omega)$

$$J_v(\omega) = \frac{1}{m^2} \frac{1}{\gamma^2 + \omega^2} J_F(\omega) \tag{IV-64}$$

Si l'on veut que le processus aléatoire  $v(t)$  soit de plus Markoffien, il faut, d'après le théorème de Doob, que  $J_v(\omega)$  soit une lorentzienne, donc, d'après (IV-64), que  $J_F(\omega)$  soit indépendant de  $\omega$ , c-à-d que la fonction de corrélation de  $F(t)$  [T.F. de  $J_F(\omega)$ ] soit en  $\delta(\tau)$ . Ce résultat se comprend bien physiquement: l'évolution de  $v$  est régie par une équation différentielle linéaire du 1<sup>er</sup> ordre en  $t$ , avec  $F(t)$  comme terme source. Si  $F(t)$  n'a aucune mémoire du passé de  $t$ , l'évolution de  $v(t)$  à partir de  $t$  ne peut dépendre que de  $v(t)$  et non du passé de  $t$ .

- Si  $v(t)$  est markoffien, on peut, comme  $v(t)$  diffuse lentement, (IV-10)  
 écrire une équation de Fokker-Planck.

Si l'on part de la valeur certaine  $v$  à l'instant  $t$ , on a d'après (II-15)  

$$v(t+\Delta t) = v e^{-\gamma \Delta t} + \frac{1}{m} \int_t^{t+\Delta t} dt' F(t') e^{-\gamma(t-t')} \quad (IV-65)$$

On en déduit que le moment  $M_1(v)$ , défini en (IV-33), vaut

$$M_1(v) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{v(t+\Delta t) - v(t)}{\Delta t} = -\gamma v \quad (IV-66)$$

Un calcul, identique à celui de (II-19), donne le moment  $M_2(v)$

$$M_2(v) = \frac{1}{2} \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{(v(t+\Delta t) - v(t))^2}{\Delta t} = D$$

Enfin, les hypothèses 2' et 3 sur  $F$  permettent de montrer que tous les moments suivants sont nuls. Par exemple  $\Delta t M_4$  est proportionnel à  $\int_t^{t+\Delta t} \int_t^{t+\Delta t} dt_1 dt_2 dt_3 dt_4 F(t_1) F(t_2) F(t_3) F(t_4)$ , c-à-d, d'après (IV-45) et (II-5) à  $(\Delta t)^4$ . Donc  $M_4 v \Delta t$  et tend vers 0 à la limite  $\Delta t \rightarrow 0$ . On en déduit que la fonction de distribution  $P(v, t)$  satisfait à la même équation de F-P.

$$\frac{\partial}{\partial t} P(v, t) = \gamma \frac{\partial}{\partial v} [v P(v, t)] + D \frac{\partial^2}{\partial v^2} P(v, t) \quad (IV-67)$$

Remarque: Mouvement Brownien d'une particule soumise <sup>(de plus)</sup> à une force de rappel  $-m\omega_0^2 x$ .

L'équation de Langevin devient alors pour  $x$  (position de la particule):

$$m \left[ \frac{d^2}{dt^2} x + \gamma \frac{d}{dt} x + \omega_0^2 x \right] = F(t) \quad (IV-68)$$

Soient  $C_x(\omega)$ ,  $J_x(\omega)$  et  $C_F(\omega)$ ,  $J_F(\omega)$  les coefficients de Fourier et densités spectrales de  $x(t)$  et  $F(t)$ . De (IV-68), on déduit:

$$C_x(\omega) = \frac{1}{m} \frac{C_F(\omega)}{-\omega^2 + i\gamma\omega + \omega_0^2} \quad J_x(\omega) = \frac{1}{m^2} \frac{J_F(\omega)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad (IV-69)$$

Si  $F(t)$  est gaussienne, il en est donc de même de  $x(t)$  [et de  $v(t) = dx(t)/dt$ ]. Par contre, même si la fonction de corrélation de  $F(t)$  est en  $\delta(t)$ ,  $J_x(\omega)$  n'est pas lorentzienne. Donc  $x(t)$  n'est pas markoffienne. On vérifie de même que  $v(t) = \frac{d}{dt} x(t)$  n'a pas une densité spectrale lorentzienne et donc que  $v(t)$  n'est pas markoffienne.

Par contre, si l'on considère le processus aléatoire à 2 dimensions  $\{x(t), v(t)\}$ , il est décrit par les équations:

$$\frac{d}{dt} v(t) + \gamma v(t) + \omega_0^2 x(t) = F(t) \quad \frac{dx(t)}{dt} = v(t) \quad (IV-70)$$

Comme il s'agit d'équations différentielles linéaires du 1<sup>er</sup> ordre et que  $F(t)$  a une mémoire nulle, le processus  $\{x(t), v(t)\}$  est markoffien (on peut aussi utiliser le théorème de Doob généralisé).

D'où l'idée importante: dans un problème physique, certaines grandeurs peuvent ne pas être markoffiennes, mais faire partie d'un ensemble plus grand qui soit lui markoffien. Le problème est bien sûr de trouver les grandeurs physiques de cet ensemble et de les trouver toutes. [dans l'exemple étudié ici la probabilité conditionnelle  $P(x_1, v_1 | x_2, v_2, T)$  satisfait à l'équation de Smolouchowski, et par suite à une équation de Fokker-Planck, alors que ce n'est pas le cas pour  $P(x_1 | x_2, T) = \iint dv_1 dv_2 P(x_1, v_1 | x_2, v_2, T)$  ou pour  $P(v_1 | v_2, T)$ ]

### Bibliographie

- N. Wax - Selected papers on Noise and Stochastic Processes (Dover)
- M.C. Chang, G.E. Uhlenbeck - Rev. Mod. Phys. (1955), 17, 323
- F. Reif - Statistical and Thermal Physics (McGraw Hill) section 15
- D.K.C. MacDonald - Noise and Fluctuations An Introduction (John Wiley)
- C. De Dominicis - Cours donné au D.E.A. de Physique Atomique et Statistique
- B. Piantomo - " " " " " "

## Introduction

### But de ce chapitre

Sert de transition entre le modèle de Langevin du mouvement Brownien et la théorie de Mori

- i) La théorie de la réponse linéaire repose sur un traitement perturbatif d'équations exactes et quantiques, et non sur une équation phénoménologique et classique. Elle fournit des contraintes auxquelles doit satisfaire tout modèle et donne des indications précises sur la manière d'améliorer l'équation de Langevin
- ii) Cette théorie introduit par ailleurs de manière tout à fait naturelle plusieurs grandeurs importantes (A, B) relatives à des paires d'observables A et B du système : fonctions de réponse, fonction spectrale, fonction de corrélation symétrique ou canonique .....

Or, pour concentrer le calcul sur les observables intéressantes du problème (celles qui évoluent lentement par rapport aux autres), la théorie de Mori utilise des opérateurs de projections sur ces observables, ce qui nécessite de définir au préalable un produit scalaire  $\langle A|B \rangle$  entre 2 observables quelconques A et B. La théorie de la réponse linéaire suggère très naturellement plusieurs possibilités intéressantes pour un tel produit scalaire. Ce sont justement certaines des grandeurs (A, B) mentionnées plus haut. Il est donc important de se familiariser auparavant avec ces grandeurs, de comprendre leur sens physique, leurs relations mutuelles, leurs propriétés mathématiques.

### Importance de la réponse linéaire

Indépendamment de ses liens avec la théorie de Langevin et la théorie de Mori (qui sont abordés dans ce cours en amont et en aval), la théorie de la réponse linéaire a une importance intrinsèque considérable.

Elle fournit plusieurs relations exactes (regles de somme) constituant des contraintes très utiles pour tout modèle théorique.

Elle permet une formulation précise du théorème fluctuation-dissipation et des expressions quantitatives reliant les taux de relaxation aux fonctions de corrélation des fluctuations dans l'état d'équilibre.

Elle permet de répondre à de nombreuses questions : comment un système répond-il à une faible excitation extérieure ?

Quelle lien existe-t-il entre cette réponse et la relaxation du système évoluant librement à partir d'un état initial légèrement hors d'équilibre ?

Elle permet de relier les signaux mesurés dans une expérience aux fonctions de corrélation dans l'équilibre.

### Limitations

- Théorie limitée à des excitations faibles : les effets non-linéaires sont négligés
- On se limitera ici à des "excitations mécaniques", c.à-d. décrites par un hamiltonien. On n'aborde pas le problème des excitations thermiques.
- On supposera qu'avant l'excitation, le système est isolé et en équilibre thermodynamique. On n'aborde pas le problème de la réponse des systèmes "ouverts".

# A - Présentation et discussion de quelques grandeurs physiques importantes.

## 1) Réponse du système à une excitation faible dépendant du temps.

### a) Hypothèses - Notations

- Système isolé, décrit par un hamiltonien  $H$  de valeurs propres et valeurs propres  $|\varphi_n\rangle$  et  $E_n$

$$H|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle \quad (V-1)$$

- Etat initial du système correspondant à l'équilibre thermodynamique à la température  $T$  et décrit par l'opérateur densité  $\rho_{eq}$

$$\rho_{eq} = \frac{1}{Z} e^{-\beta H} \quad Z = \text{Tr} e^{-\beta H} \quad \beta = \frac{1}{kT} \quad (V-2)$$

- Dans la base  $\{|\varphi_n\rangle\}$   $\rho_{eq}$  est diagonal :

$$\langle \varphi_n | \rho_{eq} | \varphi_{n'} \rangle = \pi_n \delta_{nn'} = Z^{-1} e^{-\beta E_n} \delta_{nn'} \quad (V-3)$$

les éléments diagonaux  $\pi_n$  sont les populations d'équilibre des niveaux d'énergie.

- Dans la représentation de Heisenberg, et en l'absence de perturbation extérieure, tout opérateur  $G$  évolue suivant la loi :

$$G(t) = e^{iHt/\hbar} G e^{-iHt/\hbar} \quad (V-4)$$

et sa valeur moyenne dans l'état d'équilibre s'écrit :

$$\langle G(t) \rangle_{eq} = \text{Tr} \rho_{eq} G(t) = \text{Tr} \rho_{eq} e^{iHt/\hbar} G e^{-iHt/\hbar} = \text{Tr} e^{iHt/\hbar} \rho_{eq} e^{-iHt/\hbar} G = \text{Tr} \rho_{eq} G \quad (V-5)$$

(on a utilisé l'invariance de la trace dans une permutation circulaire et le fait que, d'après V-2,  $\rho_{eq}$  commute avec  $H$ ). En l'absence d'excitation,  $\langle G(t) \rangle_{eq}$  ne dépend donc pas du temps, ce qui est normal pour un état d'équilibre.

A partir de maintenant, nous supposons que tous les opérateurs sont "centrés", c-à-d que

$$\langle G(t) \rangle_{eq} = \text{Tr} \rho_{eq} G = 0 \quad \forall G \quad (V-6)$$

[Si (V-6) n'est pas vérifié, il suffit de redéfinir  $G$  en soustrayant de  $G$  l'opérateur  $\mathbb{1} \text{Tr} \rho_{eq} G$ , ce qui revient à étudier la fluctuation  $\delta G = G - \mathbb{1} \text{Tr} \rho_{eq} G$  de  $G$  par rapport à la valeur d'équilibre].

- Le système est soumis maintenant à une excitation mécanique faible, décrite par l'hamiltonien  $V(t)$  dépendant du temps :

$$V(t) = -a(t) A \quad (V-7)$$

où  $A$  est une observable du système et  $a(t)$  une fonction classique de  $t$ , donnée, s'annulant pour  $t \rightarrow -\infty$ . [Plus généralement, on a :  $V(t) = -\sum_i a_i(t) A_i$ ]

- A  $t = -\infty$ , le système est dans l'état d'équilibre (V-2) [puisque  $a(-\infty) = 0$ ]. Sous l'effet de la perturbation (V-7), il sort de l'équilibre (faiblement si  $a$  est petit). Les diverses observables  $B$  du système n'ont plus alors la valeur d'équilibre (V-6) mais une valeur moyenne  $\langle B(t) \rangle_{n,eq}$  correspondant à la situation hors d'équilibre créée par  $V(t)$ .

Problème : Peut-on calculer  $\langle B(t) \rangle_{n,eq}$  en fonction de  $a(t)$  ?

### b) Calcul de la réponse

- Le principe du calcul (exposé dans l'appendice A') est simple. On passe en représentation d'interaction par rapport à  $H$ , ce qui revient à transformer tout opérateur  $G$  en l'opérateur  $G(t)$  défini par (V-4). Dans cette nouvelle représentation, l'opérateur densité évolue sous le seul effet de la perturbation  $V(t)$ .

On résout l'équation d'évolution correspondante au 1<sup>er</sup> ordre en  $a(t)$ , ce qui permet de calculer, au 1<sup>er</sup> ordre en  $a(t)$ , la valeur moyenne hors d'équilibre,  $\langle B(t) \rangle_{n.eq.}$ , de n'importe quelle observable  $B$ . On trouve ainsi

$$\langle B(t) \rangle_{n.eq.} = \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \tilde{\chi}_{BA}(t-t') a(t') \quad (V-8)$$

où

$$\tilde{\chi}_{BA}(t-t') = \frac{i}{\hbar} \langle [B(t), A(t')] \rangle_{eq} \theta(t-t') \quad (V-9)$$

Dans la formule (V-9) les opérateurs  $B(t)$  et  $A(t')$  sont en représentations d'interaction par rapport à  $H$  [cf formule V-4]. La notation  $\langle (\dots) \rangle_{eq}$  signifie valeur moyenne dans l'état d'équilibre :  $\langle (\dots) \rangle_{eq} = \text{Tr} (\dots) \rho_{eq}$ .  $\theta(x)$  est la fonction de Heaviside  $\theta(x) = 1$  si  $x > 0$ ,  $\theta(x) = 0$  si  $x < 0$ . On montre aisément (cf appendice A) que  $\langle [B(t), A(t')] \rangle_{eq}$  ne dépend que de  $t-t'$ , ce qui justifie la notation  $\tilde{\chi}_{BA}(t-t')$  au lieu de  $\tilde{\chi}_{BA}(t, t')$ .

- Expression de  $\tilde{\chi}_{BA}(t-t')$  en fonction des états propres et valeurs propres de  $H$ .

En utilisant les formules (V-1) à (V-4) et en posant  $\tau = t-t'$ , on obtient aisément :

$$\tilde{\chi}_{BA}(\tau) = \theta(\tau) \frac{i}{\hbar} \sum_{n,q} (\pi_n - \pi_q) B_{nq} A_{qn} e^{i(E_n - E_q)\tau/\hbar} \quad (V-10)$$

$\tilde{\chi}_{BA}(\tau)$  est donc une superposition d'exponentielles oscillantes et ne diverge donc pas quand  $\tau \rightarrow \infty$  (propriété de stabilité). On peut donc introduire les T.F. de  $\tilde{\chi}_{BA}(\tau)$

- T.F. de  $\tilde{\chi}_{BA}(\tau)$  [la notation  $\chi$  est réservée aux fonctions de  $t$ , la T.F. en  $\omega$  n'ayant pas <sup>de  $\nu$</sup> ]

$$\chi_{BA}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau e^{i\omega\tau} \tilde{\chi}_{BA}(\tau) \quad (V-11)$$

$$\tilde{\chi}_{BA}(\tau) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{-i\omega\tau} \chi_{BA}(\omega) \quad (V-12)$$

La présence dans  $\tilde{\chi}_{BA}(\tau)$  de  $\theta(\tau)$  fait que l'intégrale sur  $\tau$  de (V-11) ne va en fait que de 0 à  $+\infty$ . Il est commode d'introduire le facteur de convergence  $e^{-E\tau/\hbar}$  puis de passer à la limite  $E \rightarrow 0_+$  dans les expressions obtenues. En reportant (V-10) dans (V-11), on obtient ainsi :

$$\chi_{BA}(\omega) = \frac{1}{\hbar} \sum_{n,q} (\pi_n - \pi_q) B_{nq} A_{qn} \lim_{E \rightarrow 0_+} \frac{1}{\omega_{qn} - \omega - iE} \quad (V-13)$$

(avec les notations évidentes  $\hbar\omega_{qn} = E_q - E_n$ ,  $B_{nq} = \langle \varphi_n | B | \varphi_q \rangle \dots$ )

### c) Discussion physique

- Le point important qui apparaît sur (V-9) et (V-8) est que la réponse du système à une excitation extérieure, traduisant donc une situation hors d'équilibre, s'exprime en fonction de certaines moyennes à 2 temps dans l'état d'équilibre

- La relation entre "l'entrée"  $a(t')$  et la "sortie"  $\langle B(t) \rangle_{n.eq.}$  est :

(i) linéaire (pour des excitations faibles)

(ii) invariante par translation dans le temps (puisque  $\tilde{\chi}_{BA}$  ne dépend que de  $t-t'$ )

(iii) causale [par suite de la présence de  $\theta(t-t')$ ,  $\tilde{\chi}_{BA}(t-t') = 0$  pour  $t' > t$ ]

Elle peut donc être considérée comme un filtre linéaire

- Diverses dénominations utilisées pour désigner  $\tilde{\chi}_{BA}(\tau)$  et  $\chi_{BA}(\omega)$  :

$\tilde{\chi}_{BA}(\tau)$ : fonction de réponse, réponse percussive, fonction de Green retardée, propagateur retardé, fonction après effet ....

$\chi_{BA}(\omega)$ : Admittance, gain complexe, impédance<sup>-1</sup>, susceptibilité...

d) Extension de  $\chi_{BA}$  aux valeurs complexes de  $\omega$

- Considérons l'intégrale  $\int_{-\infty}^{+\infty} d\tau e^{iz\tau} \tilde{\chi}_{BA}(\tau)$  ou  $z = x + iy$  et la variable complexe.

A cause de la présence de  $\theta(\tau)$  dans  $\tilde{\chi}_{BA}(\tau)$ , cette intégrale s'écrit en fait

$$\int_0^{\infty} d\tau e^{iz\tau} \tilde{\chi}_{BA}(\tau) = \int_0^{\infty} e^{-y\tau} e^{ix\tau} \tilde{\chi}_{BA}(\tau) d\tau \quad (V-14)$$

Si  $y = \text{Im } z \geq 0$ ,  $e^{-y\tau}$  reste borné par 1, l'intégrale sur  $\tau$  de  $e^{ix\tau} \tilde{\chi}_{BA}(\tau)$  n'est autre que la T.F. de  $\tilde{\chi}_{BA}(\tau)$  qui est, comme nous l'avons vu, bien définie. Donc (V-14) définit une fonction analytique dans le 1/2 plan supérieur

$$\hat{\chi}_{BA}(z) = \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{iz\tau} \tilde{\chi}_{BA}(\tau) \text{ analytique pour } \text{Im } z > 0 \quad (V-15)$$

$\chi_{BA}(\omega)$  n'étant autre que la "valeur au bord supérieur" de cette fonction

$$\chi_{BA}(\omega) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \hat{\chi}_{BA}(z = \omega + i\epsilon) \quad (V-16)$$

L'a propriété (V-15) découle de la seule causalité [et en route rigueur, de la stabilité, c-à-d de l'existence d'une T.F. pour  $\tilde{\chi}_{BA}(\tau)$ ], et ne dépend pas de la forme exacte de  $\tilde{\chi}_{BA}(\tau)$ . C'est à partir de (V-15) que l'on démontre les relations de dispersion entre les parties réelle et imaginaire de  $\chi_{BA}(\omega)$ .

- Utilisons maintenant la forme particulière (V-10) de  $\tilde{\chi}_{BA}(\tau)$  dans le problème qui nous intéresse ici. En reportant (V-10) dans (V-15), on obtient:

$$\hat{\chi}_{BA}(z) = \frac{1}{\hbar} \sum_{n,q} (\pi_n - \pi_q) B_{nq} A_{qn} \frac{1}{\omega_{qn} - z} \quad (V-17)$$

Les singularités de  $\hat{\chi}_{BA}(z)$  apparaissent clairement sur (V-17): à chaque fréquence de Bohr  $\omega_{qn}$  du système est associé un pole sur l'axe réel avec un "poids"  $(\pi_n - \pi_q) B_{nq} A_{qn}$  (qui n'est pas forcément réel à cause de  $B_{nq}$  et  $A_{qn}$ ). Si le système est très grand, ses fréquences de Bohr vont être très resserrées et vont former à la limite un continuum. Un système de poles de plus en plus resserrés donne à la limite une coupure sur l'axe réel. Possibilité de prolonger analytiquement  $\hat{\chi}_{BA}(z)$  de part et d'autre de cette coupure, d'explorer les nouveaux puillets ainsi obtenus, d'y trouver des poles nouveaux correspondant à des résonances du système ....

Il ressort clairement de ce qui précède qu'une fonction particulièrement importante va être la fonction de la variable réelle  $\omega$  qui caractérise la "densité" de poles sur l'axe réel en fonction de  $\omega$ . C'est la fonction spectrale (ou encore densité spectrale) que nous allons introduire et étudier au paragraphe suivant. Nous montrons de plus qu'elle est étroitement liée à la dissipation d'énergie.

## ② Fonctions spectrale - Dissipation

### a) Définitions

- On appelle fonction spectrale (ou densité spectrale) la fonction :

$$\xi_{BA}(\omega) = \frac{\pi}{\hbar} \sum_{nq} (\pi_n - \pi_q) B_{nq} A_{qn} \delta(\omega_{qn} - \omega) \quad (V-18)$$

- En utilisant (V-18), on réécrit (V-17) sous la forme

$$\hat{\chi}_{BA}(z) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{\xi_{BA}(\omega)}{\omega - z} \quad (V-19)$$

On obtient ainsi une "représentation spectrale" de  $\hat{\chi}_{BA}(z)$  qui permet de définir  $\chi_{BA}(z)$  non seulement dans le demi-plan supérieur mais également dans le demi-plan inférieur.

- De (V-18) et (V-19), on déduit la relation suivante entre susceptibilité et fonction spectrale

$$\chi_{BA}(\omega) = \frac{1}{\pi} \lim_{\epsilon \rightarrow 0_+} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \frac{\xi_{BA}(\omega')}{\omega' - \omega - i\epsilon} \quad (V-20)$$

- Transformée de Fourier  $\tilde{\xi}_{BA}(t)$  de  $\xi_{BA}(\omega)$

$$\tilde{\xi}_{BA}(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{-i\omega t} \xi_{BA}(\omega) \quad (V-21)$$

En reportant (V-18) dans (V-21), on obtient après un calcul élémentaire

$$\tilde{\xi}_{BA}(t) = \frac{1}{2\hbar} \langle [B(t), A(0)] \rangle_{eq} \quad (V-22)$$

$\tilde{\xi}_{BA}(t)$  est donc tout simplement la valeur d'équilibre des commutateurs  $[B(t), A(0)]$  et non, comme c'était le cas pour  $\tilde{\chi}_{BA}(t)$ , du commutateur retardé  $[B(t), A(0)] \theta(t)$  [voir V-9. Il y a en plus un facteur  $-\frac{1}{2}$ ]. On a d'ailleurs

$$\tilde{\chi}_{BA}(t) = 2i \theta(t) \tilde{\xi}_{BA}(t) \quad (V-23)$$

- Revenons à (V-19) qui définit  $\hat{\chi}_{BA}(z)$  au dessus et au dessous de l'axe réel. Montrons que sur toutes les parties de l'axe réel où  $\xi_{BA}(\omega)$  est non-nulle (et continue), il y a une coupure. Calculons pour cela  $\hat{\chi}_{BA}(\omega + i\epsilon) - \hat{\chi}_{BA}(\omega - i\epsilon)$  à la limite  $\epsilon \rightarrow 0_+$ . En utilisant

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0_+} \frac{1}{\omega' - \omega \mp i\epsilon} = \mathcal{P} \frac{1}{\omega' - \omega} \pm i\pi \delta(\omega' - \omega) \quad (V-24)$$

on obtient

$$\frac{1}{2i} \lim_{\epsilon \rightarrow 0_+} [\hat{\chi}_{BA}(\omega + i\epsilon) - \hat{\chi}_{BA}(\omega - i\epsilon)] = \xi_{BA}(\omega) \quad (V-25)$$

$\xi_{BA}(\omega)$  n'est donc, au facteur  $1/2i$  près, que la différence entre les 2 valeurs au bord supérieur et inférieur de  $\hat{\chi}_{BA}(z)$  au point  $\omega$

D'après (V-16), le 1<sup>er</sup> terme du crochet de (V-25) n'est autre que  $\chi_{BA}(\omega)$ . Comme l'expression de  $\hat{\chi}_{BA}(z)$  définie dans le 1/2 plan inférieur à partir de (V-19) n'est autre que (V-17), on peut calculer la valeur au bord inférieur  $\hat{\chi}_{BA}(\omega - i\epsilon)$  à partir de (V-17). On trouve ainsi



$$\hat{\chi}_{BA}(\omega - i\epsilon) = \frac{1}{\hbar} \sum_{nq} (\pi_n - \pi_q) \frac{B_{nq} A_{qn}}{\omega_{qn} - \omega + i\epsilon} = \frac{1}{\hbar} \sum_{nq} \left[ (\pi_n - \pi_q) \frac{B_{nq}^* A_{qn}^*}{\omega_{qn} - \omega - i\epsilon} \right]^* \quad \text{V-6}$$

$$= \frac{1}{\hbar} \sum_{nq} \left[ (\pi_n - \pi_q) \frac{A_{nq}^+ B_{qn}^+}{\omega_{qn} - \omega - i\epsilon} \right]^* = \left[ \chi_{A^+B^+}(\omega + i\epsilon) \right]^* \quad \text{(V-26)}$$

On en déduit d'après (V-16) et (V-26)

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \hat{\chi}_{BA}(\omega - i\epsilon) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \left[ \hat{\chi}_{A^+B^+}(\omega + i\epsilon) \right]^* = \chi_{A^+B^+}^*(\omega) \quad \text{(V-27)}$$

et finalement

$$\xi_{BA}(\omega) = \frac{1}{2i} \left[ \chi_{BA}(\omega) - \chi_{A^+B^+}^*(\omega) \right] \quad \text{(V-28)}$$

Comme les susceptibilités  $\chi_{BA}(\omega)$  et  $\chi_{A^+B^+}(\omega)$  ne sont en général pas égales, on voit sur (V-28) que  $\xi_{BA}(\omega)$  est en général différent de la partie imaginaire de  $\chi_{BA}(\omega)$ . C'est pourquoi nous avons préféré ne pas utiliser la notation (peut-être très courante)  $\chi''_{BA}(\omega)$  pour  $\xi_{BA}(\omega)$ .

Par contre, si  $B = A^+$ , il vient d'après (V-28) :

$$\xi_{A^+A}(\omega) = \text{Im} \chi_{A^+A}(\omega) = \chi''_{A^+A}(\omega) \quad \text{(V-29)}$$

## b) Interprétation physique - Dissipation

Rappelons tout d'abord qu'à une perturbation sinusoïdale  $V \cos \omega t$  [ $V$  observable constante] est associée, d'après une généralisation simple de la règle d'or de Fermi, une probabilité de transition par unité de temps entre un état initial  $|\varphi_i\rangle$  et un groupe d'états finaux  $|\varphi_f\rangle$  donné par

$$\sum_f \frac{\pi}{2\hbar^2} |\langle \varphi_f | V | \varphi_i \rangle|^2 \left[ \delta(\omega_{fi} - \omega) + \delta(\omega_{if} - \omega) \right] \quad \text{(V-30)}$$

Si  $E_f > E_i$ , il y a absorption d'énergie, si  $E_f < E_i$  "émission induite".

Dans le problème qui nous intéresse ici, supposons que  $a(t) = a \cos \omega t$  où  $a$  est une constante. La probabilité par unité de temps d'absorber un quantum  $\hbar\omega$  à partir de  $|\varphi_n\rangle$  s'obtient en remplaçant  $|\varphi_i\rangle$  par  $|\varphi_n\rangle$  dans (V-30) et en ne gardant que la 1<sup>ère</sup> des 2 fonctions  $\delta$ . En multipliant par la population  $\pi_n$  de  $|\varphi_n\rangle$ , par  $\hbar\omega$ , et en sommant sur  $|\varphi_n\rangle$ , on obtient l'énergie absorbée par unité de temps par le système :

$$\frac{\pi a^2}{2\hbar^2} \sum_{nq} \pi_n \hbar\omega |A_{nq}|^2 \delta(\omega_{qn} - \omega) \quad \text{(V-31)}$$

De même, l'énergie émise par unité de temps est

$$\frac{\pi a^2}{2\hbar^2} \sum_{nq} \pi_n \hbar\omega |A_{nq}|^2 \delta(\omega_{nq} - \omega) = \frac{\pi a^2}{2\hbar^2} \sum_{nq} \pi_q \hbar\omega |A_{nq}|^2 \delta(\omega_{qn} - \omega) \quad \text{(V-32)}$$

Comme le système est en équilibre thermodynamique, les niveaux les plus bas sont les plus peuplés et le 1<sup>er</sup> terme (V-31) l'emporte sur l'autre (V-32). L'énergie totale absorbée par unité de temps par le système  $\frac{dW}{dt}$ , lorsqu'il est soumis à une perturbation sinusoïdale  $-aA \cos \omega t$ , s'obtient en retranchant (V-32) de (V-31) :

$$\frac{dW}{dt} = \frac{\pi a^2}{2\hbar} \sum_{nq} \omega (\pi_n - \pi_q) |A_{nq}|^2 \delta(\omega_{qn} - \omega) \quad \text{(V-33)}$$

En comparant (V-33) à (V-18) on obtient

$$\frac{dW}{dt} = \frac{a^2}{2} \omega \xi_{A^+A}(\omega) \quad \text{(V-34)}$$

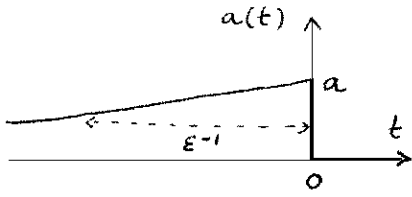
$\omega \xi_{A^+A}(\omega)$  caractérise donc la dissipation d'énergie du système lorsqu'il est soumis à une perturbation en  $A \cos \omega t$ .

### ③ Relaxation à partir d'un état (légèrement) hors d'équilibre

a) La relaxation considérée comme un cas particulier de réponse linéaire.

Supposons que la fonction  $a(t)$  correspondant à la perturbation (V-7) soit donnée par (cf figure) :

$$a(t) = a e^{\epsilon t} \theta(-t) \quad \epsilon \rightarrow 0_+ \quad (V-35)$$



La perturbation est "branchée" très lentement, en un temps  $\epsilon^{-1}$ . Le système sort ainsi progressivement de l'équilibre initial. Comme la perturbation varie très lentement, on conçoit aisément, et nous le démontrerons plus loin, que l'état atteint à  $t=0$ , et par suite  $\langle B(0) \rangle_{n.eq.}$  puisse être calculé à partir de la susceptibilité statique  $\chi_{BA}(0)$  (à fréquence nulle).

Puis,  $a(t)$  est brusquement coupé. Le système évolue alors librement (sous le seul effet de  $H$ ). Son comportement pour  $t > 0$  décrira la relaxation à partir de l'état hors d'équilibre atteint à  $t=0$ .

b) Calcul de la relaxation du système.

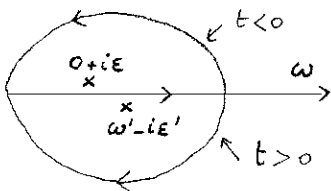
- Portons (V-35) dans (V-8). Il vient :

$$\begin{aligned} \langle B(t) \rangle_{n.eq.} &= a \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{\chi}_{BA}(t-\tau) e^{\epsilon \tau} \theta(-\tau) d\tau = \frac{a}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau e^{-i\omega(t-\tau)} \chi_{BA}(\omega) e^{\epsilon \tau} \theta(-\tau) \\ &= \frac{a}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{-i\omega t} \frac{\chi_{BA}(\omega)}{i(\omega - i\epsilon)} \end{aligned} \quad (V-36)$$

On a fait apparaître la T.F. de  $\tilde{\chi}_{BA}(t-\tau)$ . La formule (V-36), valable aussi bien pour  $t \geq 0$  que pour  $t \leq 0$ , montre que la T.F. de  $\langle B(t) \rangle_{n.eq.}$  s'obtient en divisant celle de la réponse percuSSIONNELLE par  $i(\omega - i\epsilon)$ .

- Il est intéressant maintenant de faire apparaître la fonction spectrale  $\tilde{\xi}_{BA}(\omega)$  dans (V-36) grâce à (V-20) :

$$\frac{1}{a} \langle B(t) \rangle_{n.eq.} = \frac{1}{2\pi i} \frac{1}{\pi} \lim_{\epsilon' \rightarrow 0_+} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \tilde{\xi}_{BA}(\omega') \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{e^{-i\omega t}}{(\omega - i\epsilon)(\omega' - \omega - i\epsilon')} \quad (V-37)$$



L'intégrale sur  $\omega$  se calcule de manière élémentaire par la méthode des résidus. A cause de  $e^{-i\omega t}$ , il faut fermer le contour vers le haut pour  $t < 0$ , vers le bas pour  $t > 0$  (cf figure). On obtient ainsi :

Pour  $t \leq 0$

$$\frac{1}{a} \langle B(t) \rangle_{n.eq.} = e^{\epsilon t} \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \frac{\tilde{\xi}_{BA}(\omega')}{\omega' - i\epsilon} \quad (V-38)$$

c.à.d. encore compte tenu de (V-20) à nouveau

$$\langle B(t) \rangle_{n.eq.} = a e^{\epsilon t} \chi_{BA}(0) = a(t) \chi_{BA}(0) \quad (V-39)$$

On retrouve bien le résultat attendu, à savoir que pour  $t < 0$ ,  $\langle B(t) \rangle_{n.eq.}$  est le produit de  $a(t)$  par la susceptibilité statique  $\chi_{BA}(0)$ . En particulier

$$\langle B(0) \rangle_{n.eq.} = a \chi_{BA}(0) \quad (V-40)$$

Pour  $t \geq 0$

$$\frac{1}{a} \langle B(t) \rangle_{n.eq.} = \frac{1}{\pi} \lim_{\epsilon' \rightarrow 0_+} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \frac{\tilde{\xi}_{BA}(\omega')}{\omega' - i\epsilon' - i\epsilon} e^{-i(\omega' - i\epsilon')t} \quad (V-41)$$

Il découle alors immédiatement de (V-21) et (V-41) que

$$\text{pour } t \geq 0 \quad \frac{1}{a} \frac{d}{dt} \langle B(t) \rangle_{n.eq.} = -2i \tilde{\xi}_{BA}^{\sim}(t) \quad (V-42)$$

Par intégration de (V-42), il vient compte tenu de la condition initiale (V-40): (V-8)

$$\text{pour } t \geq 0 \quad \frac{1}{a} \langle B(t) \rangle_{n,eq} - \chi_{BA}(0) = -2i \int_0^t \tilde{\xi}_{BA}(t') dt' \quad (V-43)$$

La relaxation du système pour  $t > 0$  fait donc intervenir l'intégrale de la fonction spectrale  $\tilde{\xi}_{BA}(t)$ .

Remarque: on peut supprimer le  $i\varepsilon'$  dans (V-38) et (V-41). En effet, l'expression (V-18) de  $\tilde{\xi}_{BA}(\omega)$  montre que  $\tilde{\xi}_{BA}(\omega)$  s'annule pour  $\omega = 0$  [en effet  $\delta(\omega_{nq} - \omega)$  donne pour  $\omega = 0$   $E_n = E_q$  et par suite  $\Pi_n = \Pi_q$ ]. Donc  $\tilde{\xi}_{BA}(\omega)/\omega$  n'est en général pas singulier pour  $\omega \rightarrow 0$ .

### c) Autre expression intéressante de la relaxation

- Nous allons tout d'abord transformer l'expression

$$\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{\tilde{\xi}_{BA}(\omega)}{\omega} e^{-i\omega t} \quad (V-44)$$

qui coïncide avec  $\frac{1}{a} \langle B(t) \rangle_{n,eq}$  pour  $t > 0$  (mais qui bien sûr est défini pour  $t < 0$ ). Reprenons dans (V-44) l'expression (V-18) de  $\tilde{\xi}_{BA}(\omega)$  et utilisons l'expression (V-3) des populations  $\Pi_n$ . Il vient

$$\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{\tilde{\xi}_{BA}(\omega)}{\omega} e^{-i\omega t} = \frac{1}{Z} \sum_{nq} \frac{e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_q}}{E_q - E_n} B_{nq} A_{qn} e^{i\omega_{nq} t} \quad (V-45)$$

Où  $B_{nq} e^{i\omega_{nq} t} = (B(t))_{nq}$  et

$$\frac{e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_q}}{E_q - E_n} = e^{-\beta E_q} \frac{e^{\beta(E_q - E_n)} - 1}{E_q - E_n} = e^{-\beta E_q} \int_0^\beta d\lambda e^{\lambda(E_q - E_n)} \quad (V-46)$$

de sorte que le 2<sup>ème</sup> membre de (V-45) s'écrit

$$\int_0^\beta d\lambda \sum_{nq} \frac{e^{-\beta E_q}}{Z} e^{\lambda(E_q - E_n)} A_{qn} [B(t)]_{nq} = \text{Tr} \int_0^\beta d\lambda \rho_{eq} e^{\lambda H} A e^{-\lambda H} B(t) \quad (V-47)$$

Si l'on introduit la "fonction de corrélation canonique" de Kubo (qui sera étudiée en détail au § suivant)

$$\tilde{K}_{BA}(t) = \langle A; B(t) \rangle = \frac{1}{\beta} \int_0^\beta d\lambda \langle e^{\lambda H} A e^{-\lambda H} B(t) \rangle_{eq} \quad (V-48)$$

on a donc la relation

$$\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{\tilde{\xi}_{BA}(\omega)}{\omega} e^{-i\omega t} = \beta \tilde{K}_{BA}(t) \quad (V-49)$$

valable aussi bien pour  $t > 0$  que pour  $t < 0$  (puisque le passage de (V-44) à (V-49) n'implique aucune hypothèse sur le signe de  $t$ ).

- En comparant (V-41) à (V-49) on voit qu'on peut donner un sens physique très simple à la fonction introduite en (V-48) et dont la forme peut surprendre au premier abord: Pour  $t \geq 0$ , la fonction de corrélation canonique  $K_{BA}(t)$  décrit la relaxation de la grandeur  $B$  sur un système polarisé de manière statique par  $A$  et abandonné à lui-même à  $t = 0$ .

$$\text{pour } t \geq 0 \quad \frac{1}{a} \langle B(t) \rangle_{n,eq} = \beta \tilde{K}_{BA}(t) \quad (V-50)$$

- Les propriétés de symétrie suivantes de  $\tilde{K}_{BA}(t)$  se démontrent aisément | V-9  
 en utilisant pour  $\beta \tilde{K}_{BA}(t) = \beta \langle A; B(t) \rangle$  l'expression figurant au 2<sup>ème</sup> membre de (V-45). Il suffit le plus souvent d'utiliser l'invariance de  $\frac{e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_q}}{E_q - E_n}$  dans la permutation  $n \leftrightarrow q$ . (Ces propriétés seront utiles pour justifier le choix de  $\langle A; B(t) \rangle$  comme produit scalaire dans l'espace de Liouville).

(i)  $\langle A; B(t) \rangle = \langle A(t_0); B(t_0+t) \rangle$  (V-51)

(ii)  $\langle A; B \rangle = \langle B; A \rangle$  (V-52)

(iii)  $\langle A; B(t) \rangle = \langle B(t); A \rangle = \langle B; A(-t) \rangle$  (V-53)

en particulier  $\langle A; A(t) \rangle = \langle A; A(-t) \rangle$  (V-54)

(iv)  $A = A^\dagger$  et  $B = B^\dagger \Rightarrow \langle A; B(t) \rangle$  réel (V-55)

en particulier  $A = A^\dagger \Rightarrow \langle A; A \rangle$  réel  $\geq 0$  (V-56)

Remarque Définissons l'opérateur  $\dot{A}$  par :

$$\dot{A} = \frac{i}{\hbar} [A, H] \quad (V-57)$$

( $\dot{A}$  coïncide avec  $dA(t)/dt|_{t=0}$  en l'absence de couplage  $V(t)$ ). On a d'après (V-57)

$(\dot{A})_{qn} = \frac{i}{\hbar} (E_q - E_n) A_{qn}$ . Calculons alors  $\tilde{K}_{BA}(\dot{A})(t) = \langle \dot{A}; B(t) \rangle$ . Il suffit de refaire en sens inverse le calcul menant de (V-45) à (V-47) en remplaçant partout  $A_{qn}$  par  $(\dot{A})_{qn} = \frac{i}{\hbar} (E_q - E_n) A_{qn}$ . On trouve ainsi

$$\beta \tilde{K}_{BA}(\dot{A})(t) = \beta \langle \dot{A}; B(t) \rangle = \frac{i}{\hbar} \sum_{nq} (\pi_n - \pi_q) B_{nq}(t) A_{qn} = \frac{i}{\hbar} \langle [B(t), A] \rangle_{eq} = 2i \tilde{\chi}_{BA}^{\sim}(t)$$

ce que l'on peut encore écrire, compte tenu de (V-23): (V-58)

$\tilde{\chi}_{BA}^{\sim}(t) = \beta \theta(t) \tilde{K}_{BA}^{\sim}(\dot{A})(t) = \beta \theta(t) \langle \dot{A}; B(t) \rangle$

(V-59)

expression qui nous sera utile pour établir la forme générale du 1<sup>er</sup> théorème fluctuation-dissipation pour le mouvement Brownien.

### Appendice A

Soit  $P_I(t) = e^{iHt/\hbar} P e^{-iHt/\hbar}$  l'opérateur densité en représentation d'interaction. Il évolue conformément à l'équation:

$$i\hbar \frac{d}{dt} P_I(t) = [V_I(t), P_I(t)] \quad V_I(t) = -a(t) A(t) \quad (V-60)$$

où  $A(t)$  est défini par  $A(t) = e^{iHt/\hbar} A e^{-iHt/\hbar}$ . La solution de (V-60) au 1<sup>er</sup> ordre en  $a(t)$ , compte tenu de la condition initiale  $P_I(-\infty) = P_{eq}$ , s'écrit :

$$P_I(t) = P_{eq} + \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' a(t') [A(t'), P_{eq}] \quad (V-61)$$

d'où l'on tire, compte tenu de (V-6) :

$$\langle B(t) \rangle_{n,eq} = \text{Tr} B(t) P_I(t) = 0 + \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \theta(t-t') a(t') \text{Tr} \{ B(t) [A(t'), P_{eq}] \} \quad (V-62)$$

On a introduit  $\theta(t-t')$  pour pouvoir étendre à  $+\infty$  la borne supérieure de l'intégrale. D'après l'invariance d'une trace par permutation circulaire

$$\text{Tr} \{ B(t) [A(t'), P_{eq}] \} = \text{Tr} \{ B(t) A(t') P_{eq} - B(t) P_{eq} A(t') \} = \text{Tr} \{ [B(t), A(t')] P_{eq} \} = \langle [B(t), A(t')] \rangle_{eq} \quad (V-63)$$

En reportant (V-63) dans (V-62), on obtient (V-8) et (V-9)

La même propriété d'invariance d'une trace lors d'une permutation circulaire, jointe au fait que  $P_{eq}$  commute avec  $H$ , permet, en explicitant  $A(t) = e^{iHt/\hbar} A e^{-iHt/\hbar}$  et  $B(t') = e^{iHt'/\hbar} B e^{-iHt'/\hbar}$  de montrer que

$$\langle [B(t), A(t')] \rangle_{eq} = \langle [B(t-t'), A] \rangle_{eq} \quad (V-64)$$

Suite du § A

④ Fonctions de corrélation symétrique et canonique

a) Définitions - Interprétation physique

- Dans l'état d'équilibre, la corrélation entre les fluctuations de A et B à 2 instants différents est décrite par la quantité  $\text{Tr}\{\rho_{eq} A(0)B(t)\} = \langle AB(t) \rangle_{eq}$  (voir la discussion page I 3. Rappelons que A et B sont centrées). En fait, même si A et B sont hermitiques,  $\langle AB(t) \rangle_{eq}$  n'est pas réel :  $\langle AB(t) \rangle_{eq}^* = \langle B(t)A \rangle_{eq}$ . On préfère donc caractériser la corrélation entre fluctuations de A et B par un nombre réel  $\tilde{S}_{BA}(t)$  appelé "fonction de corrélation symétrique" :

$$\tilde{S}_{BA}(t) = \frac{1}{2} \langle AB(t) + B(t)A \rangle_{eq} = \frac{1}{2} \langle \{A, B(t)\}_+ \rangle_{eq} \quad (VI-1)$$

( $\{X, Y\}_+ = XY + YX$  est l'anticommutateur de X et Y).

A la limite classique, les opérateurs deviennent des nombres qui commutent entre eux. Soient  $\mathcal{A}$  et  $\mathcal{B}$  les grandeurs classiques correspondant à A et B

$$\text{Limite classique de } \tilde{S}_{BA}(t) = \overline{\mathcal{A}(0) \mathcal{B}(t)} \quad (VI-2)$$

- les fonctions de réponse  $\tilde{\chi}_{BA}(t)$  et spectrale  $\tilde{\xi}_{BA}(\omega)$  introduites en (V-9) et (V-22) sont proportionnelles à des commutateurs divisés par  $\hbar$  dont la limite classique est proportionnelle à un crochet de Poisson ne ressemblant pas à (VI-2).

- Il existe cependant une autre fonction, introduite plus haut, dont la limite classique coïncide avec VI-2 : c'est la "fonction de corrélation canonique" :

$$\tilde{K}_{BA}(t) = \langle A ; B(t) \rangle = \frac{1}{\beta} \int_0^\beta d\lambda \langle e^{\lambda H} A e^{-\lambda H} B(t) \rangle_{eq} \quad (VI-3)$$

En effet, à la limite classique, les différents opérateurs dans l'intégrale de (VI-3) commutent et l'on a :

$$\text{Limite classique de } \tilde{K}_{BA}(t) = \overline{\mathcal{A}(0) \mathcal{B}(t)} \frac{1}{\beta} \int_0^\beta d\lambda = \overline{\mathcal{A}(0) \mathcal{B}(t)} \quad (VI-4)$$

le lien entre  $\tilde{K}_{BA}(t)$  et la relaxation du système a déjà été mentionné plus haut

- On démontre aisément que toutes les relations de symétrie (V-51) à (V-56) établies pour la fonction de corrélation canonique sont également valables pour la fonction de corrélation symétrique.

b) Transformées de Fourier

- Soient  $S_{BA}(\omega)$  et  $K_{BA}(\omega)$  les T.F. de  $\tilde{S}_{BA}(t)$  et  $\tilde{K}_{BA}(t)$ .

- De l'équation (V-49), on déduit immédiatement que :

$$K_{BA}(\omega) = \frac{2}{\beta} \frac{\tilde{\xi}_{BA}(\omega)}{\omega} \quad (VI-5)$$

- Par ailleurs, on a

$$\begin{aligned} \langle B(t)A \rangle_{n,eq} &= \sum_{nq} \pi_n B_{nq} A_{qn} e^{-i\omega_{qn}t} \\ \langle A B(t) \rangle_{n,eq} &= \sum_{nq} \pi_q A_{qn} B_{nq} e^{-i\omega_{qn}t} \end{aligned} \quad (VI-6)$$

En prenant la T.F. de la demi-somme de ces 2 expressions, on obtient aisément :

$$S_{BA}(\omega) = \pi \sum_{nq} (\pi_n + \pi_q) B_{nq} A_{qn} \delta(\omega_{qn} - \omega) \quad (VI-7)$$

Comparons alors (VI-7) à l'expression (V-18) de  $\tilde{\xi}_{BA}(\omega)$ . Comme

$$\pi_n + \pi_q = (\pi_n - \pi_q) \frac{\pi_n + \pi_q}{\pi_n - \pi_q} = (\pi_n - \pi_q) \frac{1 + e^{-\beta(E_q - E_n)}}{1 - e^{-\beta(E_q - E_n)}} \quad (VI-8) \quad \text{VI-2}$$

et que, d'après la fonction  $\delta(\omega_{qn} - \omega)$  figurant aussi bien dans (VI-7) que dans (VI-8),  $E_q - E_n = \hbar\omega$ , il vient :

$$S_{BA}(\omega) = \hbar \frac{1 + e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \xi_{BA}(\omega) = \hbar \coth \frac{\beta\hbar\omega}{2} \xi_{BA}(\omega) \quad (VI-9)$$

- On vérifie aisément qu'à la limite classique, c-à-d pour  $\beta\hbar\omega \ll 1$ , on a :

$$S_{BA}(\omega) \approx \hbar \frac{2}{\beta\hbar\omega} \xi_{BA}(\omega) = \frac{2}{\beta\omega} \xi_{BA}(\omega) = K_{BA}(\omega) \quad (VI-10)$$

c-à-d que les 2 fonctions de corrélation tendent l'une vers l'autre.

- le tableau suivant rassemble les principaux résultats obtenus dans ce paragraphe.

Espace des  $t$

Espace des  $\omega$

<p><u>Fonction spectrale</u> (Dissipation)</p>	$\begin{aligned} \tilde{\xi}_{BA}^{\sim}(t) &= \frac{1}{2\hbar} \langle [B(t), A] \rangle_{eq} \\ &= \frac{\beta}{2i} \tilde{K}_{BA}^{\sim}(t) \end{aligned}$	$\begin{aligned} \xi_{BA}(\omega) &= \\ &= \frac{\pi}{\hbar} \sum_{n,q} (\pi_n - \pi_q) B_{nq} A_{qn} \delta(\omega_{qn} - \omega) \end{aligned}$
<p><u>Fonction de réponse</u> (Réponse percuSSIONNELLE 'Susceptibilité')</p>	$\begin{aligned} \tilde{\chi}_{BA}^{\sim}(t) &= 2i \theta(t) \tilde{\xi}_{BA}^{\sim}(t) \\ &= \beta \theta(t) \tilde{K}_{BA}^{\sim}(t) \end{aligned}$	$\chi_{BA}(\omega) = \frac{1}{\pi} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int d\omega' \frac{\xi_{BA}(\omega')}{\omega' - \omega - i\epsilon}$
<p><u>Fonction de corrélation</u> <u>symétrique</u> (Dynamique des fluctuations)</p>	$\tilde{S}_{BA}^{\sim}(t) = \frac{1}{2} \langle \{B(t), A\}_+ \rangle_{eq}$	$S_{BA}(\omega) = \hbar \coth \frac{\beta\hbar\omega}{2} \xi_{BA}(\omega)$
<p><u>Fonction de corrélation</u> <u>canonique</u> (Relaxation pour <math>t \geq 0</math>)</p>	$\begin{aligned} \tilde{K}_{BA}^{\sim}(t) &= \langle A; B(t) \rangle \\ &= \frac{1}{\beta} \int_0^\beta d\lambda \langle e^{\lambda H} A e^{-\lambda H} B(t) \rangle_{eq} \end{aligned}$	$K_{BA}(\omega) = \frac{2}{\beta\omega} \xi_{BA}(\omega)$

Tableau récapitulatif

Dans le § B suivant, nous passons en revue quelques applications importantes de la théorie de la réponse linéaire

B - Etude de quelques applications

① Démonstration du (premier) théorème fluctuation-dissipation

Nous pouvons maintenant donner une base rigoureuse au théorème fluctuation-dissipation sans le faire reposer, comme nous l'avons fait plus haut, sur une équation phénoménologique.

a) Etude générale

- Il apparaît clairement sur le tableau I que les T.F. des fonctions de corrélation, aussi bien symétrique que canonique, s'expriment simplement en fonction de la fonction spectrale  $\xi_{BA}(\omega)$ .

En particulier si  $B = A$  (avec  $B = B^+$  et  $A = A^+$ ), on a d'après (V-29) et (VI-5) :

$$K_{AA}(\omega) = \frac{2}{\beta\omega} \xi_{AA}(\omega) = \frac{2}{\beta\omega} \text{Im } \chi_{AA}(\omega) \tag{VI-10}$$

ce que l'on peut encore écrire

$$\text{Im } \chi_{AA}(\omega) = \frac{1}{2kT} \int_{-\infty}^{+\infty} \omega \langle A; A(t) \rangle e^{i\omega t} dt \tag{VI-11}$$

Si l'on connaît la dissipation d'énergie du système perturbé par A, on connaît donc aussi la dynamique des fluctuations de A dans l'état d'équilibre.

- Plus généralement, on peut relier la susceptibilité complexe  $\chi_{BA}(\omega)$  [et non pas seulement la partie imaginaire de  $\chi_{AA}(\omega)$ ] à une certaine fonction de corrélation. En effet, d'après (V-59), on a :

$$\tilde{\chi}_{BA}(t) = \frac{1}{kT} \theta(t) \tilde{K}_{BA}(t) \tag{VI-12}$$

ce qui donne, par transformation de Fourier :

$$\chi_{BA}(\omega) = \frac{1}{kT} \int_0^{\infty} \langle \dot{A}; B(t) \rangle e^{i\omega t} dt \tag{VI-13}$$

égalité qui porte le nom de 1<sup>er</sup> théorème fluctuation-dissipation

- Insistons bien sur le fait que les 2 expressions (VI-11) et (VI-13) sont exactes, et contiennent en particulier les effets quantiques. La forme de ces équations est particulièrement simple lorsqu'on utilise la fonction de corrélation canonique; elle serait légèrement plus compliquée si l'on utilisait la fonction de corrélation symétrique.

b) Application au mouvement Brownien

i) Hamiltonien H du système

$$H = \frac{1}{2M} \vec{P}^2 + \sum_{\alpha} \frac{1}{2m} \vec{P}_{\alpha}^2 + \sum_{\alpha \neq \beta} u(|\vec{r}_{\alpha} - \vec{r}_{\beta}|) + \sum_{\alpha} U(|\vec{R} - \vec{r}_{\alpha}|) \tag{VI-14}$$

$\vec{P}, \vec{R}, M$  : impulsion, position, masse de la particule Brownienne  
 $\vec{P}_{\alpha}, \vec{r}_{\alpha}, m$  : " " " de la  $\alpha$ <sup>ème</sup> molécule du fluide

On a supposé que que les diverses particules interagissent par des potentiels  $u$  ou  $U$  ne dépendant que de la distance.

- Nous aurons aussi besoin plus loin de l'expression de  $\dot{x}$  qui d'après (V-57) s'écrit :

$$\dot{X} = \frac{1}{i\hbar} [X, H] = \frac{1}{i\hbar} [X, \frac{1}{2M} \vec{P}^2] = \frac{1}{M} P_x = V_x \quad (VI-15) \quad \boxed{VI-4}$$

ii) A quoi correspondent ici l'entrée et la sortie ?

- On applique par exemple une force  $f(t)$  parallèle à  $Ox$  sur la particule et on observe la composante  $V_x$  de la vitesse qu'elle acquiert

Entrée : perturbation  $W(t) = -f(t)X$       Donc  $A = X$

Sortie : observation de  $\langle V_x \rangle$       Donc  $B = V_x$

(Nous noterons  $V$  au lieu de  $V_x$  pour simplifier quand il n'y a pas de confusion possible).

- D'où les fonctions

$\tilde{\chi}_{VX}(t)$ ,  $\chi_{VX}(\omega)$  admittance [appelé  $\mathcal{K}(\omega)$  dans le cours II]

$\tilde{\xi}_{VX}(t)$ ,  $\xi_{VX}(\omega)$  ...

iii) Expression du 1<sup>er</sup> théorème fluctuation-dissipation

- Comme, d'après (VI-15),  $\dot{X} = V$ , l'équation (VI-13) devient ici :

$$\chi_{VX}(\omega) = \frac{1}{kT} \int_0^{\infty} \langle V; V(t) \rangle e^{i\omega t} dt \quad (VI-16)$$

- La théorie de la réponse linéaire nous indique donc quelle est l'équation exacte et quantitative qui correspond à l'équation (II-99) du chapitre II, obtenue à partir d'une équation phénoménologique classique (résolue de plus à la limite  $\tau_c \ll \tau_R$ ). L'équation (VI-16) permet de calculer l'admittance ou susceptibilité complexe  $\chi_{VX}(\omega)$  si l'on connaît la fonction d'auto-corrélation canonique de  $V$  et réciproquement.

c) Autre applications : démonstration du théorème de Nyquist.

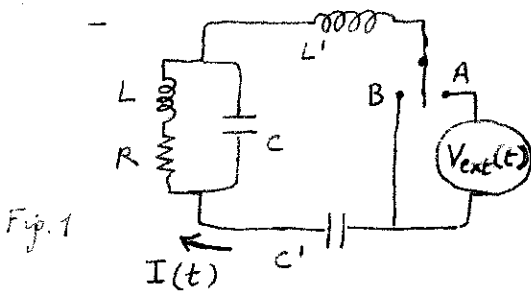


Fig. 1

Considérons un circuit électrique passif, aussi compliqué que l'on veut, fermé sur lui-même (interrupteur en position B) ou branché sur une source de tension externe  $V_{ext}(t)$  (interrupteur en position A), en équilibre thermodynamique à la température  $T$ . Il est parcouru par un courant  $I(t)$  de valeur moyenne  $\bar{I}(t)$ .

- Supposons d'abord l'interrupteur en A.

On peut calculer  $\bar{I}(t)$  par la théorie de la réponse linéaire (on considérera ungerement la limite classique). La tension  $v(t)$  est appliquée à la charge  $\phi$  qui traverse le générateur. On a donc pour "entrée"  $A = \phi$ . On observe le courant moyen  $\bar{I}(t)$ . Donc on a pour "sortie"  $B = I$ .

La "réponse" est calculable à partir de l'admittance  $\chi_{I\phi}(\omega)$

$$\chi_{I\phi}(\omega) = \frac{1}{Z(\omega)} \quad (VI-17)$$

qui n'est autre que l'inverse de l'impédance  $Z(\omega)$  du circuit.

- Mettons maintenant l'interrupteur en B. Le circuit est alors isolé et en équilibre.  $I(t)$  fluctue autour de sa valeur



moyenne qui est maintenant nulle.

- Le théorème fluctuation-dissipation (VI-13) permet alors de relier  $\chi_{I\phi}(\omega)$ , c.-à-d. l'inverse de l'impédance du circuit, aux fluctuations de courant existant dans le circuit isolé et à l'équilibre. Comme  $\dot{\phi} = I$ , on a en effet d'après (VI-13) (en posant  $A = \phi$   $B = I$ ):

$$\chi_{I\phi}(\omega) = \frac{1}{Z(\omega)} = \frac{1}{kT} \int_0^\infty \overline{(I(0) I(t))}_{eq} e^{i\omega t} dt \quad (VI-18)$$

Comme  $\overline{(I(0) I(t))}_{eq}$  est une fonction paire de  $t$  [c'est une fonction d'autocorrélation], on obtient aisément en ajoutant à (VI-18) l'équation complexe conjuguée :

$$\text{Re} \frac{1}{Z(\omega)} = \frac{R(\omega)}{|Z(\omega)|^2} = \frac{1}{2kT} \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{(I(0) I(t))}_{eq} e^{i\omega t} dt \quad (VI-19)$$

où  $R(\omega)$  est la partie réelle de  $Z(\omega)$  (partie résistive).

- On peut finalement calculer la tension fluctuante  $V(t)$  équivalente qui donnerait naissance dans le circuit à l'intensité fluctuante  $I(t)$  dont l'expression (VI-19) donne la T.F. de la fonction de corrélation, c.-à-d. la densité spectrale. Comme on passe de  $V$  (entrée) à  $I$  (sortie), par un filtrage linéaire de gain  $|Z(\omega)|^{-2}$ , on a d'après les résultats de la page (III-7)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \overline{(I(0) I(t))}_{eq} e^{i\omega t} dt = \frac{1}{|Z(\omega)|^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{(V(0) V(t))}_{eq} e^{i\omega t} dt \quad (VI-20)$$

En comparant (VI-19) à (VI-20) on obtient finalement :

$$\frac{1}{\pi} kT R(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{(V(0) V(t))}_{eq} e^{i\omega t} dt \quad (VI-21)$$

C'est le théorème de Nyquist qui relie la partie réelle de l'impédance du circuit,  $R(\omega)$ , à la T.F. de la fonction de corrélation des fluctuations de voltage décrivant les fluctuations de courant parcourant le circuit isolé et en équilibre.

## ② Utilisation des symétries du problème.

Les symétries du problème permettent d'obtenir un certain nombre de relations intéressantes.

Comme toutes les fonctions étudiées en A se déduisent les unes des autres, il suffit d'étudier les symétries de la fonction spectrale  $\tilde{\xi}_{BA}(t)$ .

### a) Relations générales découlant de la définition même de la fonction spectrale et de la stationnarité

(i) De la relation  $[x, y] = -[y, x]$  et de la stationnarité, on déduit :

$$\frac{1}{2\hbar} \langle [B(t), A] \rangle_{eq} = -\frac{1}{2\hbar} \langle [A, B(t)] \rangle_{eq} = -\frac{1}{2\hbar} \langle [A(-t), B] \rangle_{eq} \quad (VI-22)$$

d'où l'on tire

$$\tilde{\xi}_{BA}(t) = -\tilde{\xi}_{AB}(-t) \quad \tilde{\xi}_{BA}(\omega) = -\tilde{\xi}_{AB}(-\omega) \quad (VI-23)$$

(ii) De la relation

$$\frac{1}{2\hbar} \langle [B(t), A] \rangle_{eq}^* = \frac{1}{2\hbar} \langle [A^\dagger, B^\dagger(t)] \rangle_{eq} = -\frac{1}{2\hbar} \langle [B^\dagger(t), A^\dagger] \rangle_{eq} \quad (VI-24)$$

on tire

$$\tilde{\xi}_{BA}^*(t) = -\tilde{\xi}_{B^+A^+}(t) \quad \xi_{BA}^*(\omega) = -\xi_{B^+A^+}(-\omega) \quad (VI-25) \quad \boxed{VI-6}$$

(iii) Si  $A=A^+$  et  $B=B^+$ , ce que nous supposons désormais, on obtient :

$$\tilde{\xi}_{BA}^*(t) = -\tilde{\xi}_{BA}(t) \quad \xi_{BA}^*(\omega) = -\xi_{BA}(-\omega) = \xi_{AB}(\omega) \quad (VI-26)$$

b) Un exemple très simple d'utilisation des symétries spatiales : justification du modèle à 1 dimension du mouvement Brownien.

(i) Montrons tout d'abord que  $\tilde{\xi}_{V_y X} = 0$  (on applique une force le long de  $Ox$  et on observe  $V_y$ ).

L'idée est d'utiliser une opération de symétrie qui laisse  $H$ , et par suite  $\rho_{eq}$ , invariants, tout en transformant  $V_y$  et  $X$  de manière différente, par exemple la réflexion  $\delta$  par rapport au plan  $xOz$  :

$$\delta H \delta^+ = H \quad \delta \rho_{eq} \delta^+ = \rho_{eq} \quad \delta V_y \delta^+ = -V_y \quad \delta X \delta^+ = X \quad (VI-27)$$

$$\text{Calculons alors } \langle V_y(t) X \rangle_{eq} = \text{Tr } \rho_{eq} V_y(t) X$$

$$\begin{aligned} \text{Tr } \rho_{eq} V_y(t) X &= \sum_n \langle \varphi_n | \rho_{eq} V_y(t) X | \varphi_n \rangle = \sum_n \langle \varphi_n | \delta^+ \delta \rho_{eq} \delta^+ \delta V_y(t) \delta^+ \delta X \delta^+ \delta | \varphi_n \rangle = \\ &= - \sum_n \langle \delta \varphi_n | \rho_{eq} V_y(t) X | \delta \varphi_n \rangle \end{aligned} \quad (VI-28)$$

Comme les  $|\delta \varphi_n\rangle$  forment une base orthonormée ( $\delta$  est unitaire), on a

$$\langle V_y(t) X \rangle_{eq} = - \langle V_y(t) X \rangle_{eq} = 0 \quad (VI-29)$$

et par suite 
$$\tilde{\xi}_{V_y X}(t) = -\tilde{\xi}_{V_y X}(t) = 0 \quad (VI-30)$$

De manière analogue, on démontre que seuls  $\tilde{\xi}_{V_x X}$ ,  $\tilde{\xi}_{V_y Y}$ ,  $\tilde{\xi}_{V_z Z}$  sont non nuls.

(ii) L'invariance par rotation permet ensuite de montrer que ces 3 fonctions sont égales. Remontant aux fonctions de corrélation grâce à (VI-16), on démontre également que toutes les corrélations croisées entre composantes différentes de  $V$  sont nulles, ...

On peut donc en conclusion remplacer le problème du  $m^{\text{e}}$  Brownien à 3 dimensions par 3 problèmes identiques à 1 dimension.

c) Une symétrie très générale : le renversement du temps

- Dans les situations compliquées où aucune symétrie spatiale n'existe, il subsiste cependant en général une symétrie intéressante : l'invariance de  $H$  par renversement du sens du temps.

- Une telle opération de symétrie est décrite par un opérateur anti-unitaire  $\mathcal{C}$ . Le caractère anti-linéaire de  $\mathcal{C}$  exige certaines précautions réunies ci-dessous.

(i) si  $c$  constante 
$$\mathcal{C} c \mathcal{C}^+ = c^* \quad (VI-31)$$

(ii)  $\langle X | \mathcal{C} | \varphi \rangle$  n'a pas de sens. Il faut indiquer si  $\mathcal{C}$  agit sur le ket ou le bra et l'on a 
$$\langle X | \mathcal{C} | \varphi \rangle = (\langle X | \mathcal{C} | \varphi \rangle)^* \quad (VI-32)$$

Par contre,  $\mathcal{C}$  étant unitaire

si  $\{|\varphi_n\rangle\}$  base  $\perp$  alors  $\{|\mathcal{C}\varphi_n\rangle\}$  est aussi une base 
$$(VI-33)$$

- Signature  $\epsilon_A$  d'un opérateur  $A$ .

De très nombreux opérateurs  $A$  se transforment très simplement sous l'effet de  $\mathcal{C}$  :

$$\mathcal{P} A \mathcal{P}^{\dagger} = E_A A \quad \text{avec } E_A = +1 \text{ ou } -1 \quad (VI-34) \quad (VI-7)$$

Par exemple  $\mathcal{P}$  ne change pas les positions mais renverse les vitesses

$$\mathcal{P} X \mathcal{P}^{\dagger} = X \quad \mathcal{P} V \mathcal{P}^{\dagger} = -V \quad (VI-35)$$

- De (VI-34) et (VI-31) on déduit que si  $\mathcal{P} H \mathcal{P}^{\dagger} = H$

$$\mathcal{P} A(t) \mathcal{P}^{\dagger} = \mathcal{P} e^{iHt/\hbar} \mathcal{P}^{\dagger} \mathcal{P} A \mathcal{P}^{\dagger} \mathcal{P} e^{-iHt/\hbar} \mathcal{P}^{\dagger} = e^{-iHt/\hbar} E_A A e^{iHt/\hbar} = E_A A(-t) \quad (VI-36)$$

- En présence d'un champ magnétique statique  $\vec{B}_0$ , considéré comme un champ extérieur appliqué,  $H$  n'est plus invariant par renversement du temps.  $\vec{B}_0$  est couple à des grandeurs de signature -1 (comme les moments magnétiques), de sorte que le transformé de  $H$  par  $\mathcal{P}$  correspond à l'hamiltonien du même système dans le champ  $-\vec{B}_0$

$$\mathcal{P} H(\vec{B}_0) \mathcal{P}^{\dagger} = H(-\vec{B}_0) \quad (VI-37)$$

d) Conséquences de l'invariance par renversement du temps : Relations de réciprocité (relations d'Onsager).

- Il semble intéressant d'essayer de relier  $\tilde{\xi}_{BA}(t)$ , c-à-d la réponse de B à une excitation sur A à  $\tilde{\xi}_{AB}(t)$ , c-à-d la réponse de A à une excitation sur B (exemple concret : une contrainte appliquée sur un cristal piezoelectrique fait apparaître une charge ; on peut aussi appliquer une charge et provoquer une modification d'épaisseur. Peut-on relier les coefficients de ces 2 effets ?)

- Si l'on se reporte aux relations générales établies en a, on voit qu'elles ne relient  $\tilde{\xi}_{BA}(t)$  qu'à  $\tilde{\xi}_{AB}(-t)$ . Pour répondre à la question que nous venons de poser, il faut pouvoir changer le signe de  $t$  dans  $\tilde{\xi}_{AB}(-t)$  ce qui montre la nécessité de faire intervenir  $\mathcal{P}$ . Ceci se comprend d'ailleurs bien physiquement : les relations éventuelles entre processus  $A \rightarrow B$  et  $B \rightarrow A$  doivent découler de la microreversibilité.

- Supposons donc  $H$ , et par suite  $\rho_{eq}$ , invariants par  $\mathcal{P}$

$$\mathcal{P} H \mathcal{P}^{\dagger} = H \quad \mathcal{P} \rho_{eq} \mathcal{P}^{\dagger} = \rho_{eq} \quad (VI-38)$$

et transformons l'expression de  $\langle B(t) A \rangle_{eq}$  comme dans le § b ci dessus

$$\begin{aligned} \langle B(t) A \rangle_{eq} &= \sum_n \langle \varphi_n | \rho_{eq} B(t) A | \varphi_n \rangle = \sum_n \langle \varphi_n | \underbrace{(\mathcal{P}^{\dagger} \rho_{eq} \mathcal{P})}_{\rho_{eq}} \underbrace{\mathcal{P}^{\dagger} B(t) \mathcal{P}}_{E_B B(-t)} \underbrace{\mathcal{P}^{\dagger} A \mathcal{P}}_{E_A A} \underbrace{\mathcal{P} | \varphi_n \rangle}_{|\mathcal{P} \varphi_n \rangle} \rangle \\ &= E_A E_B \sum_n \langle \varphi_n | (\mathcal{P}^{\dagger} \rho_{eq} B(-t) A | \mathcal{P} \varphi_n \rangle) \\ &= E_A E_B \sum_n \langle \mathcal{P} \varphi_n | \rho_{eq} B(-t) A | \mathcal{P} \varphi_n \rangle^* = E_A E_B (\text{Tr} \rho_{eq} B(-t) A)^* = E_A E_B \langle AB(-t) \rangle_{eq} \\ &= E_A E_B \langle A(t) B \rangle_{eq} \quad (VI-39) \end{aligned}$$

On a supposé  $A = A^{\dagger}$   $B = B^{\dagger}$  et utilisé la stationnarité ainsi que (VI-38), (VI-31), (VI-32), (VI-34) et (VI-36). On démontrerait de même que

$\langle A B(t) \rangle_{eq} = E_A E_B \langle B A(t) \rangle_{eq}$ . On en déduit les relations de réciprocité :

$$\tilde{\xi}_{BA}(t) = E_A E_B \tilde{\xi}_{AB}(t) \quad \tilde{\xi}_{BA}(\omega) = E_A E_B \tilde{\xi}_{AB}(\omega) \quad (VI-40)$$

De (VI-33), on déduit aussi  $\tilde{\chi}_{BA}(t) = E_A E_B \tilde{\chi}_{AB}(t) \quad (VI-41)$

- les relations (VI-40) se généralisent aisément, grâce à (VI-37), au cas où il y a un champ magnétique statique  $\vec{B}_0$

$$\tilde{\xi}_{BA}(\omega, \vec{B}_0) = E_A E_B \tilde{\xi}_{AB}(\omega, -\vec{B}_0) \quad (VI-42)$$

- Application au mouvement Brownien (établissement de relations utiles pour le § suivant)

• De (VI-35) et (VI-40) on déduit aisément :

$$\xi_{VX}(\omega) = -\xi_{XV}(\omega) \quad (VI-43)$$

Jointe à (VI-26), la relation (VI-43) montre que  $\xi_{VX}(\omega)$  est imaginaire pure.

- Montrons maintenant que l'on peut exprimer  $\xi_{VX}(\omega)$  en fonction de  $X_{VX}(\omega)$  très simplement. De (VI-41) on déduit aisément (avec  $B=V$   $A=X$ ):

$$X_{VX}(\omega) = -X_{XV}(\omega) \quad (VI-44)$$

On déduit alors immédiatement de (V-28) que

$$\xi_{VX}(\omega) = \frac{1}{2i} [X_{VX}(\omega) - X_{XV}^*(\omega)] = \frac{1}{2i} [X_{VX}(\omega) + X_{XV}(\omega)] = -i \operatorname{Re} X_{VX}(\omega) \quad (VI-45)$$

- Enfin, bien qu'une telle relation n'ait rien à voir avec  $\mathcal{E}$ , essayons de relier  $\xi_{VX}(\omega)$  à  $\xi_{XX}(\omega)$ . Comme  $\xi_{VX}(t) = \frac{1}{2k} \frac{d}{dt} \langle [X(t), X] \rangle_{\mathcal{E}} = \frac{1}{2k} \frac{d}{dt} \xi_{XX}(t)$ , on obtient par TF

$$\xi_{XV}(\omega) = -i\omega \xi_{XX}(\omega) \quad (VI-46)$$

③ Etude, sur l'exemple simple du mouvement Brownien, du comportement aux temps  $t$  très longs ou aux fréquences  $\omega$  très basses.

a) Les prévisions du modèle de Langevin pour  $\omega \rightarrow 0$

- A partir de l'équation de Langevin écrite pour  $\bar{v}(t)$  en présence de  $F_{ext}(t)$

$$\frac{d}{dt} \bar{v}(t) = -\gamma \bar{v}(t) + \frac{1}{m} F_{ext}(t) \quad (VI-47)$$

on obtient aisément la valeur phénoménologique suivante pour la susceptibilité  $X_{VX}(\omega)$

$$X_{VX}(\omega) = \frac{1}{m} \frac{1}{-i\omega + \gamma} \quad (VI-48)$$

- On déduit alors immédiatement de (VI-45) que

$$\xi_{VX}(\omega) = -\frac{i}{m} \frac{\gamma}{\gamma^2 + \omega^2} \quad (VI-49)$$

et que par suite

$$\xi_{VX}(0) = -\frac{i}{\gamma m} \neq 0 \quad (VI-50)$$

- Un tel résultat est en contradiction avec l'expression (V-18) de  $\xi_{AB}(\omega)$ .

En effet, un vrai système physique, fini, est toujours enfermé dans un récipient et a, par suite de ces conditions aux limites bien définies, un spectre discret.  $\xi_{BA}(\omega)$  est donc une suite de fonctions  $\delta$  centrées sur les diverses fréquences de Bohr  $(E_n - E_q)$  du système avec des coefficients proportionnels à  $\pi_n - \pi_q$ . Comme  $\pi_n - \pi_q = 0$  si  $E_n - E_q$  le coefficient de  $\delta(0)$  est nul et  $\xi_{BA}(0) = 0$

Le fait que le modèle de Langevin conduise à un résultat différent (VI-50) est donc lié à ce que, dans ce modèle, on n'impose aucune contrainte au déplacement de la particule dans l'espace.

b) Amélioration possible du modèle.

- Un moyen, très simple mathématiquement, de "simuler" un confinement de la particule, consiste à ajouter à l'équation de Langevin (VI-47) un terme de force de rappel,  $-\omega_0^2 x$ , quitte à prendre  $\omega_0$  très petit devant  $\gamma$ . On obtient alors l'équation

$$\frac{d^2}{dt^2} \bar{x}(t) = -\gamma \frac{d}{dt} \bar{x}(t) - \omega_0^2 \bar{x}(t) + \frac{1}{m} F_{ext}(t) \quad (VI-51)$$

- La susceptibilité  $X_{XX}(\omega)$  [on agit avec une force parallèle à  $Ox$  et on observe  $\langle X \rangle$ ], se calcule alors immédiatement à partir de (VI-51)

$$X_{XX}(\omega) = \frac{1}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (VI-52)$$

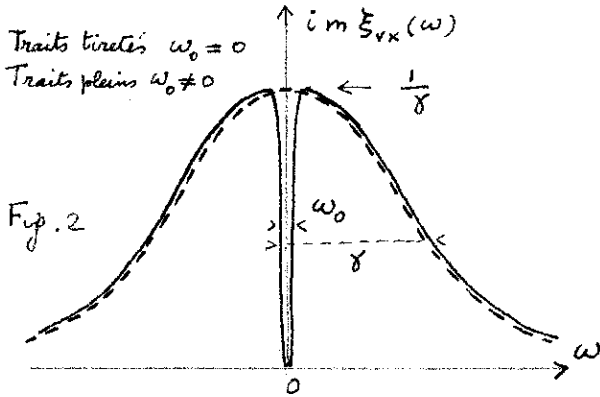
Comme  $X = X^+$ , la fonction spectrale  $\xi_{XX}(\omega)$  est d'après (V-29) la partie imaginaire de  $X_{XX}(\omega)$

$$\xi_{xx}(\omega) = \frac{1}{m} \frac{\omega \gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad (VI-53) \quad \text{VI-9}$$

La relation (VI-53) permet enfin de calculer  $\xi_{vx}(\omega)$  en fonction de  $\xi_{xx}(\omega)$

$$\xi_{vx}(\omega) = -i\omega \xi_{xx}(\omega) = -\frac{i}{m} \frac{\gamma \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad (VI-54)$$

- La comparaison entre les 2 expressions phénoménologique (VI-49) et (VI-54) de  $\xi_{vx}(\omega)$  est faite sur la figure 2 (on nous avons supposé  $\omega_0 \ll \gamma$ )



On voit que les 2 courbes correspondantes coïncident pratiquement, sauf au voisinage de l'origine sur un intervalle de largeur  $\omega_0$ . En présence d'une force de rappel, aussi petite soit-elle, on a

$$\xi_{vx}(0) = 0 \quad (VI-55)$$

Puis, quand  $\omega$  croît à partir de 0, la courbe correspondant à (VI-54) croît très vite pour atteindre la valeur correspondant à (VI-49) sur un intervalle de largeur  $\omega_0$ .

La difficulté correspondant à (VI-50) est donc résolue, mais la nouvelle fonction  $\xi_{vx}(\omega)$

obtenue en (VI-54) reste toujours différente d'une suite discrète de fonctions  $\delta$ . Ceci est mis sur lui au fait que le confinement simultané par la force de rappel n'est pas assez réaliste.

Nous allons voir cependant, en analysant le rôle de la durée de l'expérience, qu'un tel défaut n'est absolument pas dramatique.

### c) Importance de la durée de l'expérience

- Voyons tout d'abord dans quel type d'expérience on est sensible à une grandeur "statistique" comme la susceptibilité statique  $\chi_{vx}(0)$ . D'après la discussion du § A 3 à page V 7, on peut par exemple mesurer la vitesse limite atteinte par la particule Brownienne lorsqu'on lui applique progressivement une force variant lentement de 0 à F en un temps  $1/\epsilon$  suffisamment long.

En particulier, la vitesse atteinte au bout du temps d'application de la force F,  $\langle v(0) \rangle_{\text{neq}}$ , est d'après (V-38) donnée par

$$\frac{\langle v(0) \rangle_{\text{neq}}}{F} = \frac{1}{\pi} \int d\omega \frac{\xi_{vx}(\omega)}{\omega - i\epsilon} \quad (VI-56)$$

Il ne faut absolument pas perdre de vue que, dans (VI-56),  $\epsilon$  n'est pas un artifice mathématique, mais a un sens physique bien précis : c'est l'inverse de la durée de l'expérience

- Voyons maintenant ce que l'on obtient en reportant dans (VI-56) l'une ou l'autre des 2 expressions (VI-49) ou (VI-54) de  $\xi_{vx}(\omega)$ .

$$\text{Comme} \quad \frac{1}{\pi} \frac{1}{\omega - i\epsilon} = \frac{1}{\pi} \frac{\omega}{\omega^2 + \epsilon^2} + \frac{i}{\pi} \frac{\epsilon}{\omega^2 + \epsilon^2} \quad (VI-57)$$

et que  $\xi_{vx}(\omega)$  est une fonction paire de  $\omega$ , seul le dernier terme de (VI-57) intervient. Il faut donc, d'après (VI-56), intégrer sur  $\omega$  le produit de  $\xi_{vx}(\omega)$  par la fonction  $\frac{1}{\pi} \frac{\epsilon}{\omega^2 + \epsilon^2}$ , centrée en  $\omega = 0$ , de largeur  $\epsilon$  et d'aire totale égale à 1

Deux cas limites sont alors à distinguer.

(i)  $\omega_0 \ll E \ll \gamma$

La fonction  $E/\eta(\omega^2 + E^2)$  a une largeur beaucoup plus grande que celle de "nois" apparaissant sur (VI-54) au voisinage de 0, mais beaucoup plus petite que la largeur  $\gamma$  des 2 courbes. On obtient alors le même résultat que l'on parle de (VI-49) ou (VI-54)

$$\frac{\langle V(0) \rangle_{\text{mcs}}}{F} = \frac{1}{m\gamma} \quad (\text{VI-58})$$

Physiquement, la force est appliquée en un temps  $E^{-1}$  suffisamment long devant  $\gamma^{-1}$  pour qu'une vitesse limitée soit atteinte, mais suffisamment court par devant  $\omega_0^{-1}$  pour que la force de rappel n'ait pu encore se faire sentir (par suite d'un déplacement insuffisant de la particule)

(ii)  $E \ll \gamma$

Dans ce cas, le dernier terme de (VI-57) se comporte comme une vraie fonction  $\delta(\omega)$  et on obtient  $1/m\gamma$  pour le 1<sup>er</sup> cas, 0 pour le 2<sup>em</sup>.

La durée de l'expérience est alors si longue, que la particule s'est écartée de l'origine suffisamment pour que la force de rappel compense exactement la force appliquée (plus précisément, la particule est allée se coller sur les parois du récipient).

En conclusion, si l'on n'est pas intéressé par les "effets de bord", il ne faut pas que la durée de l'expérience soit trop longue, et dans ce cas, les 2 expressions (VI-49) et (VI-54) sont équivalentes.

Par ailleurs, pour un système macroscopique, la distance  $\eta$  entre les diverses fonctions  $\delta(\omega - \omega_n q)$  constituant la vraie fonction spectrale  $\mathbb{E}_{BA}(\omega)$  est désespérément petite devant l'inverse  $E$  de n'importe quelle durée raisonnable pour une expérience, de sorte qu'il est tout à fait illusoire d'essayer d'observer cette structure de  $\mathbb{E}_{BA}(\omega)$  et les effets récurrents correspondants. Le  $E$  qui apparaît dans les formules est donc très grand devant  $\eta$  et on peut donc remplacer la vraie fonction  $\mathbb{E}_{BA}(\omega)$  par une "fonction moyennée" sur un intervalle  $E$  autour de chaque valeur de  $\omega$  et qui acquiert de ce fait un aspect continu ("time-smoothing")

Mentionnons enfin une raison fondamentale pour ne pas prendre des temps d'expérience trop longs si l'on veut utiliser la théorie de la réponse linéaire pour effectuer les prévisions physiques. Le calcul perturbatif de  $\langle B(t) \rangle_{\text{mcs}}$  ne serait alors plus valable. Par exemple l'excitation  $-a(t)A$  au régime faible soit-elle, finirait par "changer" le système.

④ Règles de somme - Etude du comportement aux temps  $t$  très courts et aux fréquences  $\omega$  très élevés

a) Principe du calcul et nature des résultats obtenus.

- On part de l'égalité [voir V-22, V-59 et aussi tableau page VI-2]:

$$\frac{1}{2\hbar} \langle [B(t), A(t')] \rangle_{eq} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega(t-t')} \xi_{BA}(\omega) d\omega = \frac{\beta}{2i} \langle \dot{A}(t'); B(t) \rangle \quad (VII-1)$$

qui, dans le cas particulier du mouvement Brownien s'écrit:

$$\frac{1}{2\hbar} \langle [V(t), X(t')] \rangle_{eq} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega(t-t')} \xi_{VX}(\omega) d\omega = \frac{\beta}{2i} \langle V(t'); V(t) \rangle \quad (VII-2)$$

- On dérive  $k$  fois par rapport à  $t$ ,  $l$  fois par rapport à  $t'$ , puis on fait  $t=t'$ , ce qui donne, compte tenu du fait que dans le 1<sup>er</sup> terme de (VI-1) chaque dérivations peut être remplacé par un commutateur divisé par  $i\hbar$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2\hbar} \frac{1}{(i\hbar)^{k+l}} \langle \underbrace{[[[B, H], H \dots]]}_{k \text{ commutateurs}}, \underbrace{[[[A, H], H \dots]]}_{l \text{ commutateurs}} \rangle_{eq} &= \frac{1}{2\pi} (-i)^k (i)^l \int_{-\infty}^{+\infty} \omega^{k+l} \xi_{BA}(\omega) d\omega = \\ &= \frac{\beta}{2i} \left\langle \frac{d^{l+1}}{dt^{l+1}} A(t); \frac{d^k}{dt^k} B(t) \right\rangle \end{aligned} \quad (VII-3)$$

Le 2<sup>ème</sup> terme de (VII-3) n'est autre que le moment d'ordre  $k+l$  de la fonction spectrale  $\xi_{BA}(\omega)$ . Plus  $k$  et  $l$  sont grands, plus ce moment est sensible au comportement aux  $\omega$  élevés, c-à-d au comportement aux  $t$  courts.

- On déduit alors de ce qui précède les points suivants:

(i) Il arrive fréquemment que l'on puisse, en utilisant les relations de commutation, calculer le 1<sup>er</sup> terme de (VII-3) explicitement (nous verrons plus loin quelques exemples de telles situations).

On a alors, dans ce cas, obtenu une expression exacte pour un certain moment de la fonction spectrale  $\xi_{BA}$ , qui est une contrainte à laquelle doit satisfaire tout modèle théorique.

(ii) Simultanément, on a alors déterminé la valeur pour  $t=t'$  de la fonction de corrélation canonique entre une certaine dérivée de  $A$  et une autre dérivée de  $B$  (dernier terme de VII-3).

- Illustrons maintenant les considérations générales précédentes sur le cas particulier du mouvement Brownien.

b) Première règle de somme pour le mouvement Brownien.

- On remplace dans (VII-3)  $B$  par  $V$ ,  $A$  par  $X$ , on prend  $k=l=0$ . Comme

$V = \frac{P}{M}$ , il vient:

$$\frac{1}{2\hbar} \langle \left[ \frac{P}{M}, X \right] \rangle_{eq} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \xi_{VX}(\omega) d\omega = \frac{\beta}{2i} \langle V; V \rangle \quad (VII-4)$$

- Le 1<sup>er</sup> terme de (VII-4) est immédiatement calculable puisque  $[X, P] = i\hbar$ . On déduit alors de (VII-4) les 2 égalités suivantes:

$$\left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} \xi_{VX}(\omega) d\omega = -\frac{i\pi}{M} \right. \quad (VII-5)$$

$$\left. \frac{1}{2} M \langle V; V \rangle = \frac{1}{2} kT \right. \quad (VII-6)$$

- La 1<sup>ère</sup> égalité (VII-5) exprime que l'intégrale de  $\xi_{vx}(\omega)$  ne peut être quelconque. On vérifie aisément qu'elle est satisfaite par l'expression phénoménologique (VI-43) de  $\xi_{vx}(\omega)$  tirée de l'équation de Langevin. La 2<sup>ème</sup> égalité (VII-6) n'est autre, à la limite classique, que l'expression de l'équipartition de l'énergie :  $\frac{1}{2} M \overline{v^2} = \frac{1}{2} kT$ .

Remarque. Si l'on fait  $k=0, l=1$ , il vient :

$$\frac{1}{2k} \frac{1}{i\hbar} \langle [ \frac{P}{M}, [X, H] ] \rangle_{eq} = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \omega \xi_{vx}(\omega) d\omega = \frac{\beta}{2i} \langle \Gamma; V \rangle \quad (VII-7)$$

$$\text{où} \quad \Gamma = \frac{d}{dt} V \quad (VII-8)$$

est l'accélération. Comme, d'après l'expression (VI-14) de  $H$ , on a :

$$[X, H] = i\hbar \frac{\partial H}{\partial P} = i\hbar \frac{P}{M} \quad (VII-9)$$

on voit que le 1<sup>er</sup> terme de (VII-7) est nul (puisque  $[P, P] = 0$ ). Ce résultat est bien en accord avec le fait que tous les moments impairs de  $\xi_{vx}$  sont nuls. En effet, on démontre aisément à partir des relations de symétrie (VI-26) et (VI-40) que  $\xi_{vx}(\omega)$  est pair. Enfin, le fait que  $\Gamma$  et  $V$  à un même instant ne sont pas corrélés découle de la stationnarité (une grandeur physique stationnaire ne peut être corrélée avec sa dérivée au même instant).

### c) Deuxième règle de somme pour le mouvement Brownien.

Faisons maintenant  $k=l=1$ . En remplaçant toujours  $A$  par  $X$  et  $B$  par  $P/M$ , le 1<sup>er</sup> terme de VII-3 donne le triple commutateur :

$$\frac{1}{M} \frac{1}{2\hbar} \frac{1}{(i\hbar)^2} \langle [ [P, H], [X, H] ] \rangle_{eq} \quad (VII-10)$$

Le 2<sup>ème</sup> terme de (VII-3) n'est autre que le moment d'ordre 2 de  $\xi_{BA}(\omega)$ , et le 3<sup>ème</sup> terme,  $\frac{\beta}{2i} \langle \Gamma; \Gamma \rangle$ , la fonction d'autocorrélation canonique de l'accélération évaluée en  $t=t'$  (égale à la limite classique à  $\frac{\beta}{2i} \langle \ddot{x}^2 \rangle$ ).

#### Calcul du triple commutateur.

- De (VII-9) et de l'équation

$$[P, H] = -i\hbar \frac{\partial H}{\partial X} \quad (VII-11)$$

on déduit aisément que (VII-10) est égal à

$$\frac{1}{M^2} \frac{1}{2\hbar} (-1) \langle [ \frac{\partial U}{\partial X}, P ] \rangle_{eq} \quad (VII-12)$$

$$\text{où, d'après (VI-14)} \quad U = \sum_{\alpha} U(|\vec{R} - \vec{r}_{\alpha}|) \quad (VII-13)$$

En utilisant une 2<sup>ème</sup> fois (VII-11), ainsi que l'invariance de  $H$  par rotations, on obtient finalement pour (VII-10) :

$$-\frac{i}{2M^2} \langle \frac{\partial^2 U}{\partial X^2} \rangle_{eq} = -\frac{i}{2M^2} \frac{1}{3} \langle \Delta U \rangle_{eq} \quad (VII-14)$$

- On peut encore réduire davantage (VII-14) en introduisant la probabilité  $p(\vec{R}, \vec{r}) d^3R d^3r$  d'avoir la particule dans le volume  $d^3R$  autour de  $\vec{R}$  et une molécule quelconque dans  $d^3r$  autour de  $\vec{r}$ . En posant  $\rho = |\vec{R} - \vec{r}|$ , on obtient pour (VII-14)

$$-\frac{i}{2M^2} \frac{1}{3} \iint d^3r d^3R p(\vec{R}, \vec{r}) \Delta U(\rho) \quad (VII-15)$$

Où, en introduisant la fonction de corrélation spatiale entre la



particule et une molécule quelconque du fluide,  $g(\rho)$ , normalisée en sorte que  $g(\rho) \rightarrow 1$  si  $\rho \rightarrow \infty$ , on a

$$P(\vec{R}, \vec{r}) = \frac{1}{V} n g(\rho) \quad (\text{VII-16})$$

où  $V$  est le volume et  $n$  le nombre de molécules par unité de volume, de sorte que finalement (VII-10) s'écrit

$$-\frac{i}{2M^2} \frac{n}{3} \int d^3\rho g(\rho) \Delta U(\rho) \quad (\text{VII-17})$$

### Conclusions

(i) On a donc établi que :

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \omega^2 \xi_{vx}(\omega) d\omega = -\frac{i}{2M^2} \frac{n}{3} \int d^3\rho g(\rho) \Delta U(\rho) \quad (\text{VII-18})$$

équation exacte reliant le moment d'ordre 2 de la fonction spectrale à des grandeurs moléculaires parfaitement définies comme le potentiel d'interaction  $U$  ou la fonction de corrélation spatiale  $g(\rho)$ .

(ii) On a, du même coup, calculé  $\langle \dot{x}; \dot{x} \rangle$ , c-à-d, à la limite classique,  $\overline{(\dot{x})^2}$  qui s'écrit :

$$\overline{(\dot{x})^2} = \frac{kT}{M^2} \frac{n}{3} \int d^3\rho g(\rho) \Delta U(\rho) \quad (\text{VII-19})$$

Notons en passant que  $M^2 \overline{(\dot{x})^2}$  n'est autre que la valeur moyenne du carré de la force totale  $\vec{F} = M \ddot{x}$  agissant sur la particule. On peut ainsi, à partir de (VII-19), calculer l'ordonnée à l'origine de la courbe donnant la fonction d'autocorrélation de  $\vec{F}$  (courbe de la figure 7 page II-10).

(iii) Si l'on calcule le moment d'ordre 2 de la fonction spectrale phénoménologique (VI-49), on trouve une intégrale divergente. Il en serait de même pour tous les moments d'ordre supérieur à 2.

Ceci montre clairement que le modèle de Langevin basé sur l'équation phénoménologique (II-2) n'est pas correct aux temps courts ou aux fréquences élevées. Nous avons déjà indiqué plus haut (cf page III-7) que cela était dû au fait que l'on ignorait tous les effets de retard dans la force de friction.

Nous allons essayer maintenant de remplacer l'équation de Langevin (II-2) par une équation améliorée appelée équation de Langevin généralisée, et contenant une force de friction non instantanée. Nous allons aussi imposer à cette équation de ne pas entrer en contradiction avec les prévisions de la théorie de la réponse linéaire, ce qui déterminera la fonction de corrélation de la force de Langevin.

Nous verrons ensuite au chapitre suivant que c'est sous cette forme qu'apparaît l'équation de Langevin dans la théorie de Mori basé sur les équations de Heisenberg du mouvement.

① Introduction d'une friction retardée

- Remplaçons dans l'équation de Langevin (II-2) la friction instantanée  $- \gamma v(t)$  par une friction retardée  $-\int_{-\infty}^t \gamma(t-t') v(t') dt'$  dépendant linéairement des valeurs de  $v$  dans le passé de  $t$ . La largeur de la fonction  $\gamma(t-t')$  donne le retard avec lequel la friction s'établit. On obtient ainsi

$$\frac{d}{dt} v(t) = - \int_{-\infty}^t dt' \gamma(t-t') v(t') + \frac{1}{M} R(t) \quad (VII-20)$$

$R(t)$  est la force de Langevin (nous réservons la notation  $F(t)$  à une autre force qui sera introduite plus loin au § 5)

- A l'équilibre  $\overline{v(t)} = 0$ . Sous l'effet de  $R(t)$ ,  $v(t)$  fluctue autour de sa valeur moyenne. Si nous voulons que  $v(t)$  soit une fonction aléatoire <sup>(stationnaire)</sup> centrée, il faut d'après (VII-20) qu'il en soit de même pour  $R(t)$

$$R(t) : \overline{R(t)} = 0 \quad (VII-21)$$

- Nous ne ferons aucune autre hypothèse sur  $R(t)$ . Nous allons montrer ci-dessous que si l'on impose à la solution de l'équation phénoménologique (VII-20) de satisfaire au théorème fluctuations - dissipation fourni par la théorie de la réponse linéaire, une telle contrainte fournit alors automatiquement la fonction de corrélation de  $R(t)$ .

Notons qu'une telle contrainte est beaucoup plus forte que celle utilisée dans le cours II (on imposait alors seulement à la solution de l'équation de Langevin de satisfaire à l'équipartition de l'énergie :  $\frac{1}{2} M \overline{v^2} = \frac{1}{2} kT$ )

- Pour pouvoir appliquer le théorème fluctuations - dissipation, il nous faut d'abord calculer la valeur phénoménologique de la susceptibilité  $\chi_{vx}(\omega)$  associé à (VII-20)

② Calcul de la susceptibilité (ou admittance)

- Appliquons une force extérieure  $F_{ext}(t)$  à la particule. Il faut ajouter  $\frac{1}{M} F_{ext}(t)$  à (VII-20) puis prendre la moyenne, ce qui donne, compte tenu de (VII-21) :

$$\frac{d}{dt} \overline{v(t)} = - \int_{-\infty}^t dt' \gamma(t-t') \overline{v(t')} + \frac{1}{M} F_{ext}(t) \quad (VII-22)$$

En prenant la T.F. des 2 membres de cette équation, on obtient

$$\overline{v(\omega)} = \chi_{vx}(\omega) F_{ext}(\omega) \quad (VII-23)$$

avec

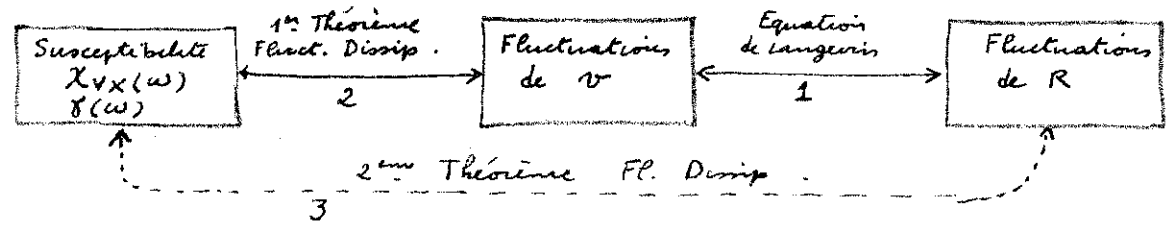
$$\chi_{vx}(\omega) = \frac{1}{M} \frac{1}{-i\omega + \gamma(\omega)} \quad (VII-24)$$

$$\gamma(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \theta(t) \gamma(t) e^{i\omega t} dt \quad (VII-25)$$

- On voit sur (VII-24) que si  $\gamma(\omega)$  tend vers 0 suffisamment vite quand  $|\omega| \rightarrow \infty$ , les divers moments de la fonction spectrale  $\xi_{vx}(\omega)$  qui, d'après (VI-45), est proportionnelle à la partie réelle de  $\chi_{vx}$ , ne divergent plus, ce qui élimine la difficulté mentionnée au § B4. ci-dessus

③ Contraintes imposées par le 1<sup>er</sup> théorème fluctuation-dissipation  
Démonstration du 2<sup>ème</sup> théorème fluctuation-dissipation.

a) Principe du calcul



- (i) Relier les fluctuations de v à celle de R par l'équation de Langevin (flèche 1)
- (ii) Relier les fluctuations de v à  $X_{vX}(w)$ , c-à-d à  $\gamma(w)$  grâce au 1<sup>er</sup> théorème Fl-dissip. (flèche 2)
- (iii) En déduire une relation directe entre fluctuations de R et  $\gamma(w)$  (flèche 3 : 2<sup>ème</sup> théorème Fl. dissip.)

b) Relation entre densités spectrales de la vitesse et de la force de Langevin

En prenant la TF de l'équation de Langevin, on déduit aisément la relation :

$$J_v(w) = \frac{1}{M^2} \frac{1}{|1-iw+\gamma(w)|^2} J_R(w) \quad (VII-26)$$

entre densités spectrales de v et de R (T.F. des fonctions de corrélation de v et de R).

c) Relation entre densité spectrale de la vitesse et friction.

Le 1<sup>er</sup> théorème fluctuation dissipation (VI-16) s'écrit (à la limite classique) :

$$\frac{1}{kT} \int_0^{\infty} \overline{v(t_0)v(t_0+t)} e^{i\omega t} dt = X_{vX}(w) = \frac{1}{M} \frac{1}{-i\omega + \gamma(w)} \quad (VII-27)$$

Ajoutons à (VII-27) l'équation complexe conjuguée : comme la fonction d'auto-corrélation  $\overline{v(t_0)v(t_0+t)}$  est paire, il vient :

$$\frac{1}{kT} \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{v(t_0)v(t_0+t)} e^{i\omega t} dt = \frac{1}{kT} J_v(w) = 2 \text{Re} X_{vX}(w) = \frac{1}{M} \frac{2 \text{Re} \gamma(w)}{|1-i\omega + \gamma(w)|^2} \quad (VII-28)$$

d) Densité du théorème fluctuation-dissipation.

En éliminant  $J_v(w)$  entre (VII-26) et (VII-28), on obtient :

$$J_R(w) = \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{R(t_0)R(t_0+t)} e^{i\omega t} dt = 2MkT \text{Re} \gamma(w) \quad (VII-29)$$

On vérifie bien que la donnée de  $\gamma(t)$  spécifie la fonction de corrélation de Langevin

Il y a donc un lien étroit entre le temps de corrélation de la force de Langevin et le retard dans la friction.

④ Equation d'évolution de la fonction d'auto-corrélation de la vitesse

a) Idee générale

Le 1<sup>er</sup> théorème fluctuation dissipation relie  $\overline{v(t_0)v(t_0+t)}$  à  $X_{vX}(w)$   
 L'équation de Langevin relie  $X_{vX}(w)$  à  $\gamma(w)$ .

Peut-on en déduire une équation d'évolution simple reliant

$$\frac{d}{dt} \overline{v(t_0)v(t_0+t)} \text{ à } \gamma(t) ?$$

b) Etablissement de l'équation d'évolution de  $\overline{v(t_0)v(t_0+\tau)}$ .

- En multipliant  $\overline{v(t_0)v(t_0+\tau)}$  par  $\theta(\tau)$  dans l'intégrale de (VII-27), on peut étendre la borne inférieure de l'intégrale à  $-\infty$ , ce qui donne par T.F.

$$\theta(\tau) \overline{v(t_0)v(t_0+\tau)} = \frac{kT}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_{vx}(\omega) e^{-i\omega\tau} d\omega \quad (VII-30)$$

- Dérivons les 2 membres de (VII-30) par rapport à  $\tau$ . Comme  $\frac{d}{d\tau} \theta(\tau) = \delta(\tau)$ , il vient

$$\overline{v^2} \delta(\tau) + \theta(\tau) \frac{d}{d\tau} \overline{v(t_0)v(t_0+\tau)} = \frac{kT}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} -i\omega \chi_{vx}(\omega) e^{-i\omega\tau} d\omega \quad (VII-31)$$

- Transformons l'intégrale de (VII-31) en écrivant  $-i\omega$  sous la forme  $-i(\omega + \gamma(\omega) - \gamma(\omega)) = [M \chi_{vx}(\omega)]^{-1} - \gamma(\omega)$  [d'après VII-24]. Il vient

$$\frac{kT}{M} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega\tau} d\omega - kT \frac{1}{2\pi} \int d\omega \gamma(\omega) \chi_{vx}(\omega) e^{-i\omega\tau} d\omega \quad (VII-32)$$

Le 1<sup>er</sup> terme de (VII-32) vaut  $\frac{kT}{M} \delta(\tau) = \overline{v^2} \delta(\tau)$  et se simplifie avec le 1<sup>er</sup> terme du 1<sup>er</sup> membre de (VII-31). Quant au 2<sup>em</sup> terme de (VII-32) c'est (au facteur  $-kT$  près) la TF de  $\gamma(\omega) \chi_{vx}(\omega)$ , c-à-d le produit de convolution de  $\gamma(\tau) \theta(\tau)$  par  $\frac{1}{kT} \overline{v(t_0)v(t_0+\tau)} \theta(\tau)$  [voir équations (VII-25) et (VII-27)]. On obtient donc finalement

$$\begin{aligned} \theta(\tau) \frac{d}{d\tau} \overline{v(t_0)v(t_0+\tau)} &= \int_{-\infty}^{+\infty} \gamma(\tau-t') \theta(\tau-t') \overline{v(t_0)v(t_0+t')} \theta(t') dt' \\ &= - \int_0^\tau \gamma(\tau-t') \overline{v(t_0)v(t_0+t')} dt' \end{aligned} \quad (VII-33)$$

c'est à dire encore, en posant  $t = t_0 + \tau$ ,  $t' = t_0 + \tau'$

Pour  $t \geq t_0$ ,  $\frac{d}{dt} \overline{v(t_0)v(t)} = - \int_{t_0}^t dt' \gamma(t-t') \overline{v(t_0)v(t')}$

(VII-34)

5) Autre manière d'écrire l'équation de Langevin généralisée.

L'équation (VII-20) est souvent écrite sous une forme différente, privilégiant un instant  $t_0$  particulière (instant initial) que nous prendrons ici pour origine des temps. C'est en effet sous cette forme que l'équation de Langevin apparaît dans la théorie de Mori.

a) Définition d'une nouvelle force de Langevin  $F(t)$

Pour  $t > 0$ , introduisons la force de Langevin  $F(t)$  reliée à  $R(t)$  par

$$F(t) = R(t) - M \int_{-\infty}^0 \gamma(t-t') v(t') dt' \quad (VII-35)$$

Avec ce changement de notation, l'équation de Langevin généralisée (VII-20) s'écrit pour  $t > 0$

$t \geq 0$ ,  $\frac{d}{dt} v(t) = - \int_0^t \gamma(t-t') v(t') dt' + \frac{1}{M} F(t)$

(VII-36)

Alors que  $v(t)$  et  $R(t)$  sont des fonctions aléatoires stationnaires, il n'en est plus de même pour  $F(t)$  puisque la définition (VII-35) de  $F(t)$  privilégie l'instant  $t=0$ .

On peut néanmoins séduire aisément les propriétés suivantes de  $F(t)$ .

b) Valeur moyenne de  $F(t)$ 

En prenant la valeur moyenne de (VII-35), on obtient compte tenu de (VII-21) et du fait que dans l'état d'équilibre  $\bar{v} = 0$  :

$$\boxed{\overline{F(t)} = 0} \quad (\text{VII-37})$$

c) Corrélation entre  $F(t)$  et  $v(0)$  (pour  $t \geq 0$ )

Multiplications les 2 membres de (VII-36) par  $v(0)$  et prenons la valeur moyenne. Il vient :

$$t \geq 0, \quad \frac{d}{dt} \overline{v(0)v(t)} = - \int_0^t \gamma(t-t') \overline{v(0)v(t')} dt' + \frac{1}{M} \overline{v(0)F(t)} \quad (\text{VII-38})$$

En comparant avec l'équation (VII-34) écrite pour  $t_0 = 0$ , on obtient

$$\boxed{t \geq 0, \quad \overline{v(0)F(t)} = 0} \quad (\text{VII-39})$$

Remarque. Si l'on écarte  $v(t)$  de sa valeur d'équilibre (au moyen d'une force extérieure) et qu'on la laisse ensuite évoluer librement à partir de  $t=0$ , on déduit de (VII-36) et (VII-37) que

$$t \geq 0, \quad \frac{d}{dt} \overline{v(t)} = - \int_0^t \gamma(t-t') \overline{v(t')} dt' \quad (\text{VII-40})$$

En comparant (VII-34) écrite pour  $t_0 = 0$  et (VII-40), on voit que l'évolution dans le temps  $t$  de  $\overline{v(t)}$  et  $\overline{v(t)v(0)}$  est régié par la même équation (qui n'est pas une équation différentielle mais une équation intégrodifférentielle)

d) Corrélation entre  $F(t)$  et  $F(0)$  (pour  $t \geq 0$ ). Nouvelle forme du 2<sup>ème</sup> théorème fluctuation-dissipation.

Un calcul long mais sans difficulté (voir Appendice) permet de démontrer à partir des résultats précédents

$$\boxed{t \geq 0, \quad \overline{F(0)F(t)} = MkT \gamma(t)} \quad (\text{VII-41})$$

ou encore

$$\boxed{\int_0^{\infty} \overline{F(0)F(t)} e^{i\omega t} dt = MkT \gamma(\omega)} \quad (\text{VII-42})$$

Appendice : Calcul de  $\overline{F(0)F(t)}$ 

- De l'équation (VII-36) et de l'équation  $\dot{v}(0) = \frac{1}{M} F(0)$ , on tire :

$$\frac{1}{M^2} \overline{F(0)F(t)} = \overline{\dot{v}(0)\dot{v}(t)} + \int_0^t \gamma(t-t') \overline{\dot{v}(0)v(t')} dt' \quad (\text{VII-43})$$

et par suite

$$\frac{1}{M^2} \int_0^{\infty} \overline{F(0)F(t)} e^{i\omega t} dt = \underbrace{\int_0^{\infty} \overline{\dot{v}(0)\dot{v}(t)} e^{i\omega t} dt}_A + \underbrace{\int_0^{\infty} e^{i\omega t} dt \int_0^t \gamma(t-t') \overline{\dot{v}(0)v(t')} dt'}_B \quad (\text{VII-44})$$

Calcul de la 1<sup>ère</sup> intégrale A

- Une intégration par parties donne

$$A = \left[ e^{i\omega t} \overline{\dot{v}(0)\dot{v}(t)} \right]_{t=0}^{t=\infty} - i\omega \int_0^{\infty} e^{i\omega t} \overline{\dot{v}(0)\dot{v}(t)} dt \quad (\text{VII-45})$$

- Comme il n'y a pas de corrélation entre 2 instants très éloignés,  $\overline{\dot{v}(0)\dot{v}(\infty)} = \overline{\dot{v}(0)\dot{v}(0)} = 0$ . D'autre part, à cause de la stationnarité,  $\overline{\dot{v}(0)\dot{v}(0)}$  est nul. Donc, le terme tout intégré de (VII-45) est nul.

- Comme  $\overline{v(t_0)v(t_0+t)}$  est indépendant de  $t_0$ , on obtient en dérivant par rapport à  $t_0$ , puis en faisant  $t_0 = 0$

$$\overline{\dot{v}(0)v(t)} = -\overline{v(0)\dot{v}(t)} \quad (\text{VII-46})$$

En reportant (VII-46) dans la dernière intégrale de (VII-45), et en effectuant une intégration par parties, on obtient

$$i\omega \overline{v(0)v(t)} \Big|_{t=0}^{t=\infty} + \omega^2 \int_0^{\infty} e^{i\omega t} \overline{v(0)v(t)} dt \quad (\text{VII-47})$$

Comme  $\overline{v(0)v(\infty)} = \overline{v(0)v(\infty)} = 0$ , que  $\overline{v(0)v(0)} = \overline{v^2} = \frac{kT}{M}$  (équi-partition de l'énergie), et que le 1<sup>er</sup> théorème fluctuation-dissipation (VII-27) permet de calculer la dernière intégrale de (VII-47), il vient finalement pour A

$$A = -i\omega \frac{kT}{M} + \omega^2 \frac{kT}{M} \frac{1}{-i\omega + \gamma(\omega)} \quad (\text{VII-48})$$

### Calcul de la 2<sup>ème</sup> intégrale B

- On peut réécrire B sous la forme

$$B = \int_0^{\infty} e^{i\omega t} dt \int_{-\infty}^{+\infty} \gamma(t-t') \theta(t-t') \overline{\dot{v}(0)v(t')} \theta(t') dt' \quad (\text{VII-49})$$

- Pour  $t < 0$ ,  $t-t'$  est certainement négatif puisque  $t' > 0$  (à cause de  $\theta(t')$ ). Donc  $\theta(t-t')$  est alors nul et on peut donc étendre à  $-\infty$  la borne inférieure de l'intégrale sur  $t$ , ce qui donne, en posant  $t-t' = \tau$ :

$$B = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega \tau} \gamma(\tau) \theta(\tau) d\tau \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t'} \overline{\dot{v}(0)v(t')} \theta(t') dt' \quad (\text{VII-50})$$

- L'intégrale sur  $\tau$  est égale à  $\gamma(\omega)$  [voir VII-25]. Comme plus haut, on peut montrer que  $\overline{\dot{v}(0)v(t')} = -\overline{v(0)\dot{v}(t')}$  (stationnarité) et intégrer par parties la 2<sup>ème</sup> intégrale, ce qui donne finalement pour B

$$B = \gamma(\omega) \left\{ - \left[ e^{i\omega t'} \overline{v(0)v(t')} \right]_0^{+\infty} + i\omega \int_0^{\infty} dt' e^{i\omega t'} \overline{v(0)v(t')} dt' \right\} \quad (\text{VII-51})$$

- à-d encore, en utilisant comme plus haut l'équipartition de l'énergie et le théorème de fluctuation-dissipation (VII-27):

$$B = \gamma(\omega) \left[ \frac{kT}{M} + i\omega \frac{kT}{M} \frac{1}{-i\omega + \gamma(\omega)} \right] \quad (\text{VII-52})$$

- En reportant alors les expressions (VII-48) et (VII-52) de A et B dans (VII-44), on obtient finalement:

$$\begin{aligned} \frac{1}{M^2} \int_0^{\infty} \overline{F(0)F(t)} e^{i\omega t} dt &= \frac{kT}{M} \left[ \gamma(\omega) - i\omega + i\omega \frac{-i\omega + \gamma(\omega)}{-i\omega + \gamma(\omega)} \right] \\ &= \frac{kT}{M} \gamma(\omega) \end{aligned} \quad (\text{VII-53})$$

ce qui n'est autre que l'équation (VII-42) et, par T.F., (VII-41).

IntroductionBut de ce chapitre

- Dans le chapitre précédent, après avoir souligné les insuffisances de l'équation de Langevin ordinaire (II-2), nous avons essayé d'améliorer une telle équation phénoménologique en utilisant, pour décrire les effets de retard dans la friction, une "fonction de mémoire"  $\gamma(\omega)$  dépendant de la fréquence  $\omega$ . Nous avons ensuite montré que, si une telle équation existe, les contraintes de la théorie de la réponse linéaire imposent un lien étroit entre la fonction de corrélation de la force de Langevin et la fonction de mémoire  $\gamma(\omega)$  [2<sup>ème</sup> théorème fluctuation-dissipation].

Il importe de bien noter cependant que l'équation de Langevin généralisée (VII-20) ou (VII-36) reste toujours, à ce stade, une équation phénoménologique.

- Le but du présent chapitre est de justifier, à partir des équations de Heisenberg, l'existence d'une telle équation de Langevin généralisée, et d'obtenir des expressions explicites reliant les diverses quantités apparaissant dans cette équation à l'hamiltonien du système.

Méthode utilisée

L'outil utilisé sera la méthode des opérateurs de projections, introduite initialement par Zwanzig pour démontrer l'existence d'équations pilotes et étudier les propriétés de ces équations. L'intérêt d'une telle approche est double.

(i) Sur le plan mathématique, elle permet d'obtenir des expressions exactes et compactes. Certes, ces expressions sont assez formelles et extrêmement difficiles à calculer concrètement, et il faut, inévitablement, avoir recours à des approximations. Il est cependant très utile de déterminer la structure des équations exactes, et de pouvoir introduire les approximations au stade final du calcul seulement.

(ii) Sur le plan physique, une telle approche permet de développer une "interprétation géométrique" des diverses grandeurs physiques : sous-espaces orthogonaux dans l'espace des opérateurs, associés respectivement aux variables lentes et rapides ; séparation claire de la force totale en force de Langevin et force de friction grâce à l'étude de l'évolution des composantes de la force totale initiale dans les sous-espaces lent et rapide ....

Choix du produit scalaire

L'introduction d'opérateurs de projections dans l'espace des opérateurs nécessite d'avoir muni auparavant un tel espace d'un produit scalaire.

Dans ce chapitre, nous n'utiliserons pas la forme explicite du produit scalaire choisi. Nous établirons des équations de Langevin dont la forme est valable quel que soit le produit scalaire choisi.

C'est uniquement au niveau des applications, abordées dans les chapitres ultérieurs, que le problème du choix du produit scalaire se posera. A chaque problème correspond en général un produit scalaire particulièrement intéressant.

① Espace de Liouville  $E_L$ 

- l'ensemble des opérateurs  $A$  agissant sur les kets  $|\psi\rangle$  de l'espace des états  $E$  d'un système quantique forme un espace vectoriel que l'on appelle l'espace de Liouville  $E_L$  [la somme de 2 opérateurs est en effet un opérateur, de même que la multiplication d'un opérateur par une constante]
- Tout opérateur  $A$  de  $E$  peut donc être considéré comme un vecteur de  $E_L$ , que l'on pourra noter  $|A\rangle$  si l'on veut éviter toute confusion éventuelle avec les kets  $|\psi\rangle$  de  $E$  (mais que l'on notera simplement  $|A\rangle$  toutes les fois qu'une telle confusion n'est pas à craindre).
- Comme dans  $E$  on a aussi défini le produit  $AB$  de 2 opérateurs  $A$  et  $B$ , l'espace  $E_L$  est également muni d'une loi de composition interne, associative. C'est donc une algèbre.

② Évolutions dans le temps - Opérateur de Liouville  $\mathcal{L}$ Définition de  $\mathcal{L}$ 

$\mathcal{L}$  est un opérateur agissant dans  $E_L$  et qui, à tout ket  $|A\rangle$  de  $E_L$  (c.-à-d. à tout opérateur  $A$  de  $E$ ) associe linéairement un autre ket  $\mathcal{L}|A\rangle$  de  $E_L$  défini par :

$$\mathcal{L}|A\rangle = |[H, A]\rangle = |HA - AH\rangle \quad (\text{VIII-1})$$

$H$  étant l'hamiltonien du système.

Équations de Heisenberg dans  $E_L$ 

L'équation de Heisenberg dans l'espace des états  $E$

$$i\hbar \frac{d}{dt} A(t) = [A(t), H] \quad (\text{VIII-2})$$

devient dans l'espace de Liouville  $E_L$ , compte tenu de (VIII-1) :

$$i\hbar \frac{d}{dt} |A(t)\rangle = -\mathcal{L}|A(t)\rangle \quad (\text{VIII-3})$$

Si  $H$  ne dépend pas de  $t$ , il en est de même de  $\mathcal{L}$ , et la solution de (VIII-3) s'écrit :

$$|A(t)\rangle = e^{\frac{i\mathcal{L}t}{\hbar}} |A\rangle \quad (\text{VIII-4})$$

si l'on pose :

$$|A(0)\rangle = |A\rangle \quad (\text{VIII-5})$$

L'évolution des systèmes est donc décrite, par  $H$  dans  $E$ , par  $\mathcal{L}$  dans  $E_L$ .

Une identité utile.

$X$  et  $Y$  étant 2 opérateurs quelconques (de  $E$  ou  $E_L$ ), on a

$$e^{iXt/\hbar} = e^{iYt/\hbar} + \int_0^t dt e^{iX(t-\tau)/\hbar} \frac{i(X-Y)}{\hbar} e^{iY\tau/\hbar} \quad (\text{VIII-6})$$

Pour démontrer (VIII-6), appelons  $A(t)$  et  $B(t)$  les membres de gauche et de droite de (VIII-6).

On vérifie aisément que  $A(0) = B(0) = 1$

On vérifie également sans difficulté que  $i\hbar \frac{d}{dt} A(t) = -X A(t)$

et que  $i\hbar \frac{d}{dt} B(t) = -X B(t)$ .

$A(t)$  et  $B(t)$  sont donc égaux puisque ils obéissent à la même équation différentielle linéaire du 1<sup>er</sup> ordre avec les mêmes conditions initiales.



### ③ Produit scalaire dans $\mathcal{E}_L$

VIII-3

#### a) Propriétés générales du produit scalaire

On suppose qu'à tout couple d'opérateurs  $A$  et  $B$ , c.-à-d. à tout couple de vecteurs  $|A\rangle$  et  $|B\rangle$  de  $\mathcal{E}_L$ , on fait associer un nombre complexe, noté  $\langle A|B\rangle$  et satisfaisant aux propriétés suivantes :

$$\langle A|B\rangle = \langle B|A\rangle^* \quad (\text{VIII-7})$$

$$\langle A|A\rangle \geq 0 \quad \text{nul si et seulement si } |A\rangle = 0 \quad (\text{VIII-8})$$

$$\langle A|B\rangle \text{ linéaire par rapport à } B \\ \text{antilinéaire par rapport à } A \quad (\text{VIII-9})$$

On peut alors, comme dans l'espace des états introduire la notion de norme, d'orthogonalité... En particulier, l'adjoint  $g^\dagger$  d'un opérateur  $g$  de  $\mathcal{E}_L$  est défini par

$$g|A\rangle = |gA\rangle \quad \longrightarrow \quad \langle gA| = \langle A|g^\dagger \quad (\text{VIII-10})$$

ou encore

$$\langle B|g|A\rangle = \langle B|gA\rangle = \langle g^\dagger B|A\rangle \quad (\text{VIII-11})$$

#### b) Exemples de produit scalaire

(i) Produit scalaire de Hilbert-Schmidt :

$$\langle A|B\rangle = \text{Tr } A^\dagger B \quad (\text{VIII-12})$$

(ii) Exemple suggéré par la fonction de corrélation canonique :

$$\langle A|B\rangle = K_{A^\dagger B} = \langle A^\dagger; B\rangle = \frac{1}{\beta} \int_0^\beta d\lambda \text{Tr} \frac{e^{-\beta H}}{Z} e^{\lambda H} A^\dagger e^{-\lambda H} B \quad (\text{VIII-13})$$

(iii) Exemple suggéré par la fonction de corrélation symétrique

$$\langle A|B\rangle = S_{A^\dagger B} = \frac{1}{2} \text{Tr} \frac{e^{-\beta H}}{Z} (A^\dagger B + B A^\dagger) \quad (\text{VIII-14})$$

(iv) Exemple relatif à 2 systèmes  $S$  et  $R$  couplés, décrits par l'opérateur densité  $\rho_R(0) \rho_S(0)$  [indépendant du temps dans le point de vue de Heisenberg] :

$$\langle A|B\rangle = \text{Tr}_{RS} A^\dagger \rho_R(0) B \quad (\text{VIII-15})$$

On vérifie aisément que les 4 produits scalaires précédents vérifient les propriétés (VIII-7, 8, 9)

#### c) Hermiticité éventuelle de $\mathcal{L}$

Suivant le produit scalaire choisi,  $\mathcal{L}$  peut être ou ne pas être hermitique.

Par exemple, avec le produit scalaire (VIII-13), on a :

$$\langle A|\mathcal{L}|B\rangle = \langle A|\mathcal{L}B\rangle = \frac{1}{\beta} \int_0^\beta d\lambda \text{Tr} \frac{e^{-\beta H}}{Z} e^{\lambda H} A^\dagger e^{-\lambda H} [HB - BH] \quad (\text{VIII-16})$$

En utilisant l'invariance d'une trace par permutation circulaire et le fait que  $H$  commute avec  $e^{-\beta H}$  et  $e^{\pm \lambda H}$ , on déduit aisément que :

$$\langle A|\mathcal{L}B\rangle = \frac{1}{\beta} \int_0^\beta d\lambda \text{Tr} \frac{e^{-\beta H}}{Z} e^{\lambda H} \underbrace{(A^\dagger H - H A^\dagger)}_{[H, A]^\dagger} e^{-\lambda H} B = \langle \mathcal{L}A|B\rangle \quad (\text{VIII-17})$$

ce qui démontre, compte tenu de (VIII-11), et comme  $A$  et  $B$  sont quelconques, que  $\mathcal{L} = \mathcal{L}^\dagger$

On démontrerait de même que  $\mathcal{L}$  est hermitique pour les produits scalaires (VIII-12) et (VIII-14)

Par contre, comme  $P_R(0)$  ne commute pas en général avec  $H$ , et n'est pas hermitique avec le produit scalaire (VIII-15).

④ Projecteur sur un sous-espace de  $E_L$

Projecteur sur un vecteur  $|A\rangle$  de  $E_L$

- Si  $A$  est normé, c-à-d si  $\langle A|A\rangle = 1$

$$P = |A\rangle\langle A| \tag{VIII-18}$$

- Plus généralement

$$P = \frac{1}{\langle A|A\rangle} |A\rangle\langle A| \tag{VIII-19}$$

Projecteur sur un sous-espace de  $E_L$  sous-tendu par  $|A_1\rangle, |A_2\rangle, \dots, |A_r\rangle$

- Si les  $A_i$  sont normés et orthogonaux les uns aux autres, c-à-d si

$$\langle A_i|A_j\rangle = \delta_{ij} \tag{VIII-20}$$

alors, le projecteur sur le sous-espace sous-tendu par  $A_1, A_2, \dots, A_r$  s'écrit :

$$P = \sum_{i=1}^r |A_i\rangle\langle A_i| \tag{VIII-21}$$

- Plus généralement, si la relation (VIII-20) n'est pas satisfaite, on peut encore écrire  $P$  sous la forme :

$$P = \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^r |A_i\rangle \alpha_{ij} \langle A_j| \tag{VIII-22}$$

où la matrice  $\|\alpha_{ij}\|$  est l'inverse de la matrice  $\|a_{ij}\|$  d'éléments  $a_{ij} = \langle A_i|A_j\rangle$ . On peut encore écrire (VIII-22) sous la forme

$$P = |\vec{A}\rangle (\langle \vec{A}|\vec{A}\rangle)^{-1} \langle \vec{A}| \tag{VIII-23}$$

où  $|\vec{A}\rangle$  est la "matrice ligne"  $(|A_1\rangle, |A_2\rangle, \dots, |A_r\rangle)$ ,  $\langle \vec{A}|$  la "matrice colonne"  $\begin{pmatrix} \langle A_1| \\ \vdots \\ \langle A_r| \end{pmatrix}$ ,  $\langle \vec{A}|\vec{A}\rangle$  la matrice carrée d'éléments  $\langle A_i|A_j\rangle$ . Pour justifier (VIII-23), il suffit de vérifier que  $P^2 = P$  et que  $P$  agissant sur une superposition linéaire quelconque des  $A_i$  redonne la même superposition linéaire.

B. Etude, sur un cas simple, de la réduction des équations de Heisenberg en équations de Langevin généralisées.

① Hypothèse simplificatrice.

- On s'intéresse plus particulièrement à une seule variable  $A$  du système, essentiellement parce que c'est la seule variable lente du problème.

Par exemple, dans le mouvement Brownien à 1 dimension, la vitesse de la particule Brownienne varie lentement par rapport aux vitesses des molécules du fluide.

- Que veut dire de manière plus précise variable lente? Si le produit scalaire est choisi en sorte que  $\langle A|e^{i\omega t/\hbar}|A\rangle = \langle A|A(t)\rangle$

ait le sens d'une fonction de corrélation, alors  $\langle A|e^{i\omega t/\hbar}|A\rangle$  varie lentement.

Comme  $\langle A|e^{i\omega t/\hbar}|A\rangle$  est la projection sur  $A$ , à l'instant  $t$ , du vecteur  $A(t)$  parti de  $A$  à  $t=0$ , on peut qualifier l'axe  $A$  d'axe lent et le sous-espace orthogonal de sous-espace rapide.

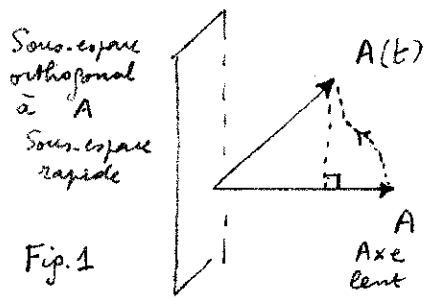


Fig. 1

② But du calcul.

- Le but ultime du calcul est de déterminer les fonctions de corrélation des variables lentes, donc d'étudier la projection sur A du mouvement de A(t).
- Pour parvenir à ce but, il importe auparavant de bien comprendre la "force" F(t) agissant sur A(t) à l'instant t, en particulier, de déterminer les composantes lentes et rapides de F(t).  
La force F(t) est en fait proportionnelle à  $\frac{d}{dt} A(t)$  [Par exemple, dans le mouvement Brownien à 1 dimension,  $A = V$ , et  $\frac{d}{dt} V(t)$  est, au facteur M près, la force agissant sur la particule].

③ Force F(0) à l'instant initial.

- D'après l'équation de Heisenberg (VIII-3), la force initiale est

$$|F(0)\rangle = |\dot{A}(0)\rangle = \frac{i}{\hbar} \mathcal{L}|A\rangle \quad (\text{VIII-24})$$

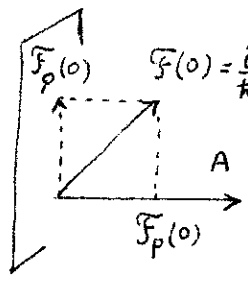
- Si l'on introduit les projecteurs

$$P = |A\rangle\langle A| \quad \varphi = 1 - P \quad (\text{VIII-25})$$

sur l'axe lent A et le sous-espace orthogonal rapide, on peut décomposer F(0) suivant (voir aussi la figure)

$$F(0) = F_p(0) + F_\varphi(0) \quad (\text{VIII-26})$$

Fig. 2



$$F(0) = \frac{i}{\hbar} \mathcal{L}A \quad \text{avec}$$

$$|F_p(0)\rangle = P \frac{i}{\hbar} \mathcal{L}|A\rangle \quad (\text{VIII-27})$$

$$|F_\varphi(0)\rangle = \varphi \frac{i}{\hbar} \mathcal{L}|A\rangle \quad (\text{VIII-28})$$

④ Force F(t) à l'instant t.

- Toujours d'après l'équation de Heisenberg (VIII-3), on a
- $$|F(t)\rangle = \frac{i}{\hbar} \mathcal{L}|A(t)\rangle = \frac{i}{\hbar} \mathcal{L} e^{i\mathcal{L}t/\hbar} |A\rangle = e^{i\mathcal{L}t/\hbar} \frac{i}{\hbar} \mathcal{L}|A\rangle = e^{i\mathcal{L}t/\hbar} |F(0)\rangle \quad (\text{VIII-29})$$
- L'évolution de |F(t)⟩ est donc régie par la même opérateur d'évolution que celle de |A(t)⟩.

- En reportant (VIII-26) dans (VIII-29), on obtient

$$|F(t)\rangle = |F_p(t)\rangle + |F_\varphi(t)\rangle \quad (\text{VIII-30})$$

$$\text{avec } |F_p(t)\rangle = \frac{i}{\hbar} e^{i\mathcal{L}t/\hbar} P \mathcal{L}|A\rangle \quad (\text{VIII-31})$$

$$|F_\varphi(t)\rangle = \frac{i}{\hbar} e^{i\mathcal{L}t/\hbar} \varphi \mathcal{L}|A\rangle \quad (\text{VIII-32})$$

⑤ Composante F\_p(t) de F(t) provenant de la projection F\_p(0) de la force initiale sur l'axe lent.

- D'après (VIII-31), (VIII-25) et (VIII-4), on a :

$$|F_p(t)\rangle = \frac{i}{\hbar} \underbrace{e^{i\mathcal{L}t/\hbar} |A\rangle\langle A|}_{|A(t)\rangle} \mathcal{L}|A\rangle = i\Omega |A(t)\rangle \quad (\text{VIII-33})$$

où le nombre  $\Omega$  (réel si  $L=L^\dagger$ ) vaut

$$\Omega = \frac{1}{\hbar} \langle A | \mathcal{L} | A \rangle \quad (\text{VIII-34})$$

La force  $F_p(t)$  est donc simplement proportionnelle à  $A(t)$ .

- La force  $F_p(t)$  est associée physiquement au mouvement propre qu'aurait  $A$  s'il n'y avait aucun couplage entre variables lentes et variables rapides, c.-à-d si la matrice représentant  $\mathcal{L}$  se décomposait en 2 blocs distincts,  $\Omega$  et  $\varphi L \varphi$ .

$\Omega$	0
0	$\varphi L \varphi$

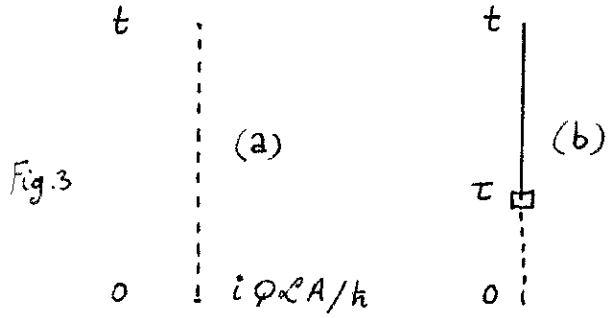
- Pourquoi un tel terme n'apparaît-il pas dans l'équation de Langevin (II-2) ? Pour comprendre pourquoi on a dans ce cas  $\Omega=0$ , il faut utiliser le fait que la fonction d'auto-corrélation de la vitesse  $V$  est une fonction paire de  $t$ . Donc, dans le développement en puissances de  $t$  de  $\langle V | e^{i\mathcal{L}t/\hbar} | V \rangle$ , les coefficients des puissances impaires de  $t$  doivent s'annuler, en particulier  $\langle V | \mathcal{L} | V \rangle$ .

⑥ Composante  $F_p(t)$  de  $F(t)$  provenant de la projection  $F_p(0)$  de la force initiale sur le sous-espace rapide.

- Dans l'expression (VIII-32) de  $F_p(t)$ , remplaçons  $e^{i\mathcal{L}t/\hbar}$  par l'expression obtenue en remplaçant dans l'identité (VIII-6)  $X$  par  $\mathcal{L}$ ,  $Y$  par  $\varphi \mathcal{L}$  (on a alors  $X-Y = \mathcal{L} - \varphi \mathcal{L} = \varphi \mathcal{L}$ ). Il vient :

$$|F_p(t)\rangle = e^{i\varphi \mathcal{L}t/\hbar} \frac{i}{\hbar} \varphi \mathcal{L} |A\rangle + \int_0^t dt e^{i\mathcal{L}(t-t')/\hbar} \frac{i}{\hbar} \varphi \mathcal{L} e^{i\varphi \mathcal{L}t'/\hbar} \frac{i}{\hbar} \varphi \mathcal{L} |A\rangle \quad (\text{VIII-35})$$

- On peut donc distinguer dans  $F_p(t)$  2 composantes associées respectivement aux 2 termes du 2<sup>ème</sup> membre de (VIII-35) et



schématisées par les 2 diagrammes ci contre, où les lignes pointillées correspondent à une évolution régie par  $\varphi \mathcal{L}$ , les lignes en traits pleins à une évolution régie par  $\mathcal{L}$ , le carré à une "interaction"  $\varphi \mathcal{L} \varphi$  survenant à l'instant  $\tau$  compris entre 0 et  $t$ , "l'état initial" étant dans les 2 cas  $i\varphi \mathcal{L} A / \hbar$ .

- Interprétons maintenant les 2 forces correspondant aux 2 diagrammes de la figure 3.

⑦ Force de Langevin  $F(t)$

- En développant en série l'opérateur  $e^{i\varphi \mathcal{L}t/\hbar}$  qui apparaît dans le 1<sup>er</sup> terme de (VIII-35), on obtient une série d'opérateurs de la forme  $1, \varphi \mathcal{L}, \varphi \mathcal{L} \varphi \mathcal{L}, \varphi \mathcal{L} \varphi \mathcal{L} \varphi \mathcal{L} \dots$

qui, agissant sur  $F_p(0) = \varphi F(0)$ , donnent une série de vecteurs

$$\varphi F(0), \varphi \mathcal{L} \varphi F(0), \varphi \mathcal{L} \varphi \mathcal{L} \varphi F(0), \varphi \mathcal{L} \varphi \mathcal{L} \varphi \mathcal{L} \varphi F(0) \dots$$

- Il ressort clairement de ce qui précède que, seule la restriction de  $\mathcal{L}$  au sous-espace rapide,  $\mathcal{P}\mathcal{L}\mathcal{P}$ , intervient dans le 1<sup>er</sup> terme de (VIII-35). Ce terme décrit donc une force qui évolue en restant constamment dans le sous-espace rapide. On s'attend à ce que cette force ne comporte aucune composante lente et on l'appelle force de Langevin  $F(t)$

$$|F(t)\rangle = \frac{i}{\hbar} e^{i\mathcal{P}\mathcal{L}t/\hbar} \mathcal{P}\mathcal{L}|A\rangle \quad \text{(VIII-36)}$$

On peut encore l'écrire, compte tenu des considérations précédentes sur le développement en série de l'exponentielle

$$|F(t)\rangle = \frac{i}{\hbar} e^{i\mathcal{P}\mathcal{L}\mathcal{P}t/\hbar} \mathcal{P}\mathcal{L}|A\rangle \quad \text{(VIII-37)}$$

En particulier, on a :

$$|F(0)\rangle = \frac{i}{\hbar} \mathcal{P}\mathcal{L}|A\rangle = |F_P(0)\rangle \quad \text{(VIII-38)}$$

- On voit alors tout l'intérêt de la décomposition (VIII-35). Elle permet d'isoler la composante purement rapide de  $F(t)$ . Comme l'évolution de  $F(t)$  est régie par la restriction  $\mathcal{P}\mathcal{L}\mathcal{P}$  de  $\mathcal{L}$ , et non par  $\mathcal{L}$ , on dit parfois que la force de Langevin n'est pas une "force mécanique".

On voit aussi que, si on a oublié des variables lentes, les constantes de temps longues correspondantes apparaîtront dans  $e^{i\mathcal{P}\mathcal{L}\mathcal{P}t/\hbar}$ , et la force de Langevin  $F(t)$  ne sera pas purement rapide.

- Notons enfin que, comme  $F(t)$  évolue en restant toujours dans le sous-espace orthogonal à  $A$ , on a :

$$\langle A | F(t) \rangle = 0 \quad \forall t \geq 0 \quad \text{(VIII-39)}$$

⑧ Force de friction

- le dernier terme de (VIII-35) s'écrit, compte tenu de (VIII-25), (VIII-36)

$$\int_0^t dt e^{i\mathcal{L}(t-\tau)/\hbar} |A\rangle \langle A | \frac{i}{\hbar} \mathcal{L} |F(\tau)\rangle = - \int_0^t dt \tilde{\gamma}(\tau) |A(t-\tau)\rangle \quad \text{(VIII-40)}$$

avec 
$$\tilde{\gamma}(\tau) = - \langle A | \frac{i}{\hbar} \mathcal{L} |F(\tau)\rangle \quad \text{(VIII-41)}$$

- Interprétation physique.

La variable lente perturbée à l'instant  $t=0$  les variables rapides (terme  $i\mathcal{P}\mathcal{L}A/\hbar$ ). Ces dernières, ainsi excitées à  $t=0$  évoluent alors (dans le sous-espace rapide) pendant un temps  $\tau$  (ligne en pointillés du diagramme 3-b), puis réagissent à l'instant  $\tau$  sur la variable lente (carré de 3-b). La variable lente subit ainsi à l'instant  $\tau$  une force proportionnelle à son état initial  $A$ , laquelle force évoluant ensuite de  $\tau$  à  $t$  (ligne en trait plein de 3-b) devient à l'instant  $t$  une force proportionnelle à  $A(t-\tau)$ .

On peut dire encore que le dernier terme de (VIII-40) décrit une "self-réaction" de la variable lente sur elle-même via les variables rapides. Dans le cas du mouvement Brownien à 1 dimension, c'est une réaction de freinage du fluide sur la particule provoquée par la perturbation exercée par la particule sur le fluide.

Le caractère retardé de cette force est évident. Les variables rapides mettent un temps  $\tau$  à réagir.

⑨ Cas où  $\mathcal{L}$  est hermitique vis à vis du produit scalaire choisi.

Démonstration du 2<sup>ème</sup> théorème fluctuation-dissipation.

- Tous les calculs précédents ne font appel à aucune hypothèse sur le produit scalaire, autre que les propriétés fondamentales (VIII-7 à 9).

- Supposons maintenant qu'on a en plus  $\mathcal{L} = \mathcal{L}^\dagger$ . Dans l'expression de  $\tilde{\gamma}(\tau)$ , on peut remplacer  $F(\tau)$  par  $\varphi F(\tau)$  puisque  $F(\tau)$  appartient au sous-espace orthogonal à  $A$ . On a donc

$$\tilde{\gamma}(\tau) = - \langle A | \frac{i}{\hbar} \mathcal{L} \varphi | F(\tau) \rangle \quad (\text{VIII-42})$$

Or, le bra  $\langle A | \frac{i}{\hbar} \mathcal{L} \varphi$  est le bra associé au ket  $\frac{i}{\hbar} \varphi \mathcal{L}^\dagger | A \rangle$  qui est égal à  $\frac{i}{\hbar} \varphi \mathcal{L} | A \rangle = | F(0) \rangle$  si  $\mathcal{L} = \mathcal{L}^\dagger$ .  
Donc

$$\text{si } \mathcal{L} = \mathcal{L}^\dagger, \quad \tilde{\gamma}(\tau) = \langle F(0) | F(\tau) \rangle \quad (\text{VIII-43})$$

En d'autres termes, si  $\mathcal{L} = \mathcal{L}^\dagger$ , la fonction  $\tilde{\gamma}(\tau)$  qui décrit la fonction retardée est tout simplement le produit scalaire entre les forces de Langevin aux instants 0 et  $\tau$ , ce qui, avec un choix judicieux du produit scalaire, peut être identifié à la fonction d'autocorrélation de la force de Langevin.

⑩ Récapitulation des résultats obtenus

- Soit  $A$  une variable du système à laquelle on s'intéresse plus particulièrement

- En introduisant les projecteurs  $P = |A\rangle\langle A|$  et  $\varphi = 1 - P$ , on démontre de manière très générale que  $A(t)$  obéit à une équation d'évolution ayant la forme d'une équation de Langevin généralisée du type de (VII-36)

$$\frac{d}{dt} |A(t)\rangle = i\Omega |A(t)\rangle - \int_0^t \tilde{\gamma}(\tau) |A(t-\tau)\rangle d\tau + |F(t)\rangle \quad (\text{VIII-44})$$

avec

$$\begin{aligned} |F(t)\rangle &= e^{i\varphi\mathcal{L}\varphi t/\hbar} \frac{i}{\hbar} \varphi \mathcal{L} |A\rangle = e^{i\varphi\mathcal{L}\varphi t/\hbar} \varphi |A\rangle \\ \Omega &= \frac{1}{\hbar} \langle A | \mathcal{L} | A \rangle \\ \tilde{\gamma}(\tau) &= - \langle A | \frac{i}{\hbar} \mathcal{L} F(\tau) \rangle \end{aligned} \quad (\text{VIII-45})$$

On a de plus

$$\langle A | F(t) \rangle = 0 \quad \text{pour } t \geq 0 \quad (\text{VIII-46})$$

équation analogue à l'équation (VII-39) du chapitre précédent exprimant que la force de Langevin à l'instant  $t \geq 0$  n'est pas corrélée avec la vitesse initiale, et qui permet de montrer, après projection des 2 membres de (VIII-44) sur  $\langle A |$  que

$$\text{Pour } t \geq 0 \quad \frac{d}{dt} \langle A | A(t) \rangle = i\Omega \langle A | A(t) \rangle - \int_0^t \tilde{\gamma}(\tau) \langle A | A(t-\tau) \rangle d\tau \quad (\text{VIII-47})$$

équation très analogue (au terme d'évolution propre près) à l'équation d'évolution de la fonction d'autocorrélation de  $V$  [VII-34]

- les équations (VIII-44) et (VIII-47) sont valables quel que soit le produit scalaire choisi. Si de plus  $\mathcal{L}$  est hermitique, on a

$$\boxed{\mathcal{L} = \mathcal{L}^\dagger \rightarrow \tilde{\gamma}(T) = \langle F(0) | F(T) \rangle} \quad (\text{VIII-48})$$

Remarque quelle que soit la variable  $A$ , les équations précédentes demeurent valables. Elle découlent de l'application des projecteurs  $P$  et  $Q$  aux équations de Heisenberg. Tout au long de ce §, on a pourtant parlé de la seule variable lente  $A$  et du sous-espace orthogonal rapide. Une telle idée physique sert en effet de fil directeur pour éclairer la suite des calculs. De plus, il est clair que les équations précédentes ne sont concrètement utilisables que si la fonction de mémoire  $\tilde{\gamma}(T)$  a une mémoire très courte, permettant d'introduire des approximations intéressantes. Or, d'après (VIII-48),  $\tilde{\gamma}(T)$  n'a une largeur en temps très faible que si  $A$  évolue beaucoup plus lentement que toutes les autres variables.

- En conclusion, on voit en on peut dériver des équations de Heisenberg des équations tout à fait analogues à celles du chapitre précédent introduites à propos de l'équation de Langevin généralisée. Avant de discuter dans les chapitres suivants un certain nombre d'applications des équations précédentes indiquons brièvement comment on peut les généraliser au cas où l'on s'intéresse à plusieurs variables.

### C - Généralisation à plusieurs variables.

- Soient  $A_1, A_2, \dots, A_r$  les variables auxquelles on s'intéresse (parce que ce sont les variables lentes du système).
- Supposons d'abord que les  $A_i$  sont orthonormés :  $\langle A_i | A_j \rangle = \delta_{ij}$ . Les formules (VIII-31), (VIII-32), (VIII-35) demeurent valables, à condition de remplacer  $A$  par  $A_i$ ,  $P$  par (VIII-21) et  $Q$  par  $1-P$ . La même suite de calculs conduit alors aux équations :

$$\frac{d}{dt} |A_i(t)\rangle = i \sum_{j=1}^r \Omega_{ji} |A_j(t)\rangle - \sum_{j=1}^r \int_0^t \tilde{\gamma}_{ji}(\tau) |A_j(t-\tau)\rangle d\tau + |F_i(t)\rangle \quad (\text{VIII-49})$$

avec

$$\begin{cases} |F_i(t)\rangle = e^{iQ\mathcal{L}Q t/\hbar} \frac{i}{\hbar} Q\mathcal{L}|A_i\rangle = e^{iQ\mathcal{L}Q t/\hbar} Q|\dot{A}_i\rangle \\ \Omega_{ji} = \frac{1}{\hbar} \langle A_j | \mathcal{L} | A_i \rangle \\ \tilde{\gamma}_{ji}(\tau) = - \langle A_j | i \frac{\mathcal{L}}{\hbar} F_i(\tau) \rangle \end{cases} \quad (\text{VIII-50})$$

On a de plus

$$\langle A_j | F_i(t) \rangle = 0 \quad (\text{VIII-51})$$

$$t \geq 0 \quad \frac{d}{dt} \langle A_R | A_i(t) \rangle = +i \sum_j \Omega_{ji} \langle A_R | A_j(t) \rangle - \sum_j \int_0^t \tilde{\gamma}_{ji}(\tau) \langle A_R | A_j(t-\tau) \rangle d\tau \quad (\text{VIII-52})$$

Enfin  $\mathcal{L} = \mathcal{L}^+ \rightarrow \tilde{y}_{j,i}(\tau) = \langle F_j(0) | F_i(\tau) \rangle \quad (\text{VIII-53})$

- Toutes les formules précédentes se généralisent aisément au cas où les  $|A_i\rangle$  ne sont pas orthonormés. Il suffit d'utiliser la forme (VIII-23) du projecteur P [rappelons que  $|\vec{A}\rangle$  est une matrice ligne, d'éléments  $|A_i\rangle$ ,  $\langle \vec{A}|$  une matrice colonne d'éléments  $\langle A_j|$ , et par suite  $\langle \vec{A} | \vec{A} \rangle$  une matrice carrée d'éléments  $\langle A_i | A_j \rangle$ ]. On obtient ainsi sans difficulté :

$$\frac{d}{dt} |\vec{A}(t)\rangle = i |\vec{A}(t)\rangle \vec{\Omega} - \int_0^t d\tau |\vec{A}(t-\tau)\rangle \vec{y}(\tau) + |\vec{F}(t)\rangle \quad (\text{VIII-54})$$

avec

$$\left\{ \begin{aligned} |\vec{F}(t)\rangle &= e^{i\varphi \mathcal{L} \varphi t / \hbar} \frac{i}{\hbar} \varphi \mathcal{L} |\vec{A}\rangle = e^{i\varphi \mathcal{L} \varphi t / \hbar} \varphi |\vec{A}\rangle \\ \vec{\Omega} &= \frac{1}{\hbar} (\langle \vec{A} | \vec{A} \rangle)^{-1} \langle \vec{A} | \mathcal{L} | \vec{A} \rangle \\ \vec{y}(\tau) &= (\langle \vec{A} | \vec{A} \rangle)^{-1} \langle \vec{A} | \frac{i}{\hbar} \mathcal{L} | \vec{F}(\tau) \rangle \end{aligned} \right. \quad (\text{VIII-55})$$

On a également :

$$\langle \vec{A} | \vec{F}(t) \rangle = 0 \quad (\text{VIII-56})$$

$$\frac{d}{dt} \langle \vec{A} | \vec{A}(t) \rangle = i \langle \vec{A} | \vec{A}(t) \rangle \vec{\Omega} - \int_0^t d\tau \langle \vec{A} | \vec{A}(t-\tau) \rangle \vec{y}(\tau) \quad (\text{VIII-57})$$

et enfin, si  $\mathcal{L} = \mathcal{L}^+$

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}^+ \rightarrow \vec{y}(\tau) = (\langle \vec{A} | \vec{A} \rangle)^{-1} \langle \vec{F}(0) | \vec{F}(\tau) \rangle \quad (\text{VIII-58})$$



## Fonctions de Corrélation et Fonctions de Mémoire pour un système en équilibre thermodynamique

### Buts de ce chapitre.

- Présenter une première application des équations de Mori.  
Obtention d'équations exactes pour les fonctions de corrélation intéressantes relatives à un système en équilibre thermodynamique.  
Les équations relient les fonctions de corrélation à d'autres fonctions importantes, les fonctions de mémoire, dont la théorie de Mori donne une interprétation physique très simple : les fonctions de mémoire sont des fonctions de corrélation des forces de Langevin agissant sur les variables étudiées.
- Etablir un certain nombre de relations exactes pour ces 2 fonctions.  
Propriétés de symétrie, relations entre les moments des 2 fonctions, relations de dispersion, développement en fractions continues....  
Ces résultats sont très utiles pour guider les approximations.
- Montrer les analogies qui existent entre fonctions de corrélation et fonctions de mémoire d'une part, propagateur et self-énergie de l'autre.
- Montrer l'importance de la notion de positivité qui est à la base des diverses propriétés étudiées dans ce chapitre.

### A - Choix du produit scalaire

#### ① Système étudié - But final du calcul

- On s'intéresse dans ce chapitre à un système isolé, d'hamiltonien  $H$ , en équilibre thermodynamique à la température  $T$ , décrit donc par l'opérateur densité

$$\rho_{eq} = Z^{-1} e^{-\beta H} \quad (IX-1)$$

(avec  $\beta = 1/kT$  et  $Z = \text{Tr} e^{-\beta H}$ ). Comme dans le chapitre sur la réponse linéaire, les diverses observables sont supposées centrées

$$\langle A \rangle_{eq} = \text{Tr} \rho_{eq} A = 0 \quad (IX-2)$$

- On veut calculer les fonctions de corrélation canoniques ou symétriques d'un certain nombre d'observables  $A_i$  ( $i=1, 2, \dots, r$ ) auxquelles on s'intéresse plus particulièrement, parce qu'elles évoluent beaucoup plus lentement que les autres et que certaines de ces fonctions de corrélation sont directement reliées à des signaux expérimentaux.

#### ② Comment ramener le calcul d'une fonction de corrélation à celui d'une amplitude de transition dans l'espace de Liouville ?

- Dans l'espace de Liouville, une observable  $A_i$  évolue suivant
 
$$|A_i(t)\rangle = e^{i\mathcal{L}t/\hbar} |A_i\rangle \quad (IX-3)$$
- Si l'on a choisi un produit scalaire dans l'espace de Liouville, satisfaisant aux propriétés VIII-7 à 9, on peut alors considérer

$$\langle A_j | e^{i\mathcal{L}t/\hbar} | A_i \rangle = \langle A_j | A_i(t) \rangle \quad (IX-3)$$

qui est un nombre complexe associé aux 2 observables  $A_i$  et  $A_j$ , la 1<sup>ère</sup> prise à l'instant  $t$ , la 2<sup>ème</sup> à l'instant 0 et qui, géométriquement, représente la projection sur  $A_j$  du mouvement de  $A_i(t)$ .

- Or nous avons introduit au chapitre précédent 2 exemples de produit scalaire

$$\langle A | B \rangle = \frac{1}{\beta} \int_0^\beta d\lambda \langle e^{\lambda H} A^+ e^{-\lambda H} B \rangle_{eq} \quad (IX-4)$$

$$\langle A | B \rangle = \frac{1}{2} \langle A^+ B + B A^+ \rangle_{eq} \quad (IX-5)$$

qui satisfait aux relations (VIII-7 à 9) et sont de plus tels que

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}^+ \quad (IX-6)$$

- On voit alors immédiatement que, si l'on choisit l'un des 2 produits scalaires (IX-4) ou (IX-5) et si  $A_i$  et  $A_j$  sont hermitiques ( $A_i = A_i^+$ ,  $A_j = A_j^+$ ), l'amplitude de transition (IX-3) coïncide avec une fonction de corrélation (canonique si l'on choisit IX-4, symétrique si l'on choisit IX-5)

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Produit scalaire (IX-4)} \rightarrow \langle A_j | e^{i\mathcal{L}t/\hbar} | A_i \rangle = \tilde{K}_{A_j A_i}(t) \\ \text{Produit scalaire (IX-5)} \rightarrow \langle A_j | e^{i\mathcal{L}t/\hbar} | A_i \rangle = \tilde{S}_{A_j A_i}(t) \end{array} \right. \quad (IX-7)$$

On peut ainsi, en choisissant convenablement le produit scalaire, ramener le calcul des fonctions de corrélation à celui d'amplitudes de transition et utiliser par suite les équations intégrodifférentielles (VIII-57) établies au chapitre précédent pour de telles amplitudes.

### ③ Equations importantes et notations utilisées dans ce chapitre

- A partir de maintenant nous appellerons  $\tilde{E}_{AA}(t)$  la fonction de corrélation

$$\tilde{E}_{AA}(t) = \langle A | e^{i\mathcal{L}t/\hbar} | A \rangle \quad (IX-8)$$

qui se réduit à  $\tilde{K}_{AA}(t)$  ou  $\tilde{S}_{AA}(t)$  suivant que l'on choisit le produit scalaire (IX-4) ou (IX-5). Dans le cas à  $r$  variables  $A_i$ , il faudrait écrire

$$\tilde{E}_{\vec{A}\vec{A}}(t) = \langle \vec{A} | e^{i\mathcal{L}t/\hbar} | \vec{A} \rangle \quad (IX-9)$$

où  $\langle \vec{A} |$  est la matrice colonne d'éléments  $\langle A_j |$ ,  $|\vec{A}\rangle$  la matrice ligne d'éléments  $|A_i\rangle$ , mais, pour simplifier les notations, nous ne mettrons plus de flèches sur  $\vec{A}$ , étant bien entendu que  $\tilde{E}_{AA}(t)$  est un nombre ou une matrice carrée  $r \times r$  suivant que  $r=1$  ou  $r>1$ .

- Nous appellerons <sup>classique</sup> fonction de mémoire  $\tilde{M}_{AA}(t)$  la matrice carrée  $\vec{M}(t)$  introduite dans le chapitre précédent [cf équations (VIII-55)], et qui, par suite de l'hermiticité de  $\mathcal{L}$  (équation IX-6), est proportionnelle à la fonction de corrélation de la force de Langevin

$$\begin{aligned} \tilde{M}_{AA}(t) &= (\langle A | A \rangle)^{-1} \langle F(0) | F(t) \rangle \\ &= (\langle A | A \rangle)^{-1} \langle A | \frac{\mathcal{L}}{\hbar} \rho e^{i\mathcal{L}t/\hbar} \rho \frac{\mathcal{L}}{\hbar} | A \rangle \end{aligned} \quad (IX-10)$$

- On appelle toujours  $\Omega$  la matrice  $r \times r$

$$\Omega = (\langle A | A \rangle)^{-1} \langle A | \frac{\mathcal{L}}{\hbar} | A \rangle \quad (IX-11)$$

- Avec ces nouvelles notations, l'équation fondamentale (VIII-57) s'écrit :

$$\frac{d}{dt} \tilde{E}_{AA}(t) = i \tilde{E}_{AA}(t) \Omega - \int_0^t dt' \tilde{E}_{AA}(t-t') \tilde{M}_{AA}(t') \quad (IX-12)$$

(L'ordre des symboles est important si  $r > 1$  car  $\tilde{E}$ ,  $\Omega$ ,  $\tilde{M}$  sont alors des matrices  $r \times r$ ).

- Réécrivons enfin l'équation de Langevin généralisée (VIII-54)

$$\frac{d}{dt} |A(t)\rangle = i |A(t)\rangle \Omega - \int_0^t dt' |A(t-t')\rangle \tilde{M}_{AA}(t') + |F(t)\rangle \quad (IX-13)$$

$$|F(t)\rangle = e^{i\mathcal{P} \frac{\mathcal{L}}{\hbar} \mathcal{P} t} i \mathcal{P} \frac{\mathcal{L}}{\hbar} |A\rangle \quad (IX-14)$$

## B. Evolutions des valeurs moyennes à un temps

### ① Valeur moyenne de la force de Langevin dans l'état d'équilibre

- Comme on connaît ici l'opérateur densité (IX-1) du système (indépendant du temps dans le point de vue de Heisenberg), on peut calculer la valeur moyenne de la force de Langevin dans l'état d'équilibre et vérifier que cette valeur moyenne est bien nulle.

- De (IX-14) on déduit aisément que

$$i\hbar \frac{d}{dt} |F(t)\rangle = -\mathcal{P} \mathcal{L} \mathcal{P} |F(t)\rangle = -\mathcal{P} \mathcal{L} |F(t)\rangle \quad (IX-15)$$

Comme l'équation (IX-15) est une équation différentielle linéaire du 1<sup>er</sup> ordre en  $t$ , il suffit, pour montrer que  $\langle F(t) \rangle_{eq} = 0$ , de vérifier que  $\frac{d}{dt} \langle F(t) \rangle_{eq} = 0$  et que  $\langle F(0) \rangle_{eq} = 0$ .

- En prenant la trace du produit des 2 membres de (IX-15) par  $\text{Peq}$ , on obtient, compte tenu de l'égalité  $\mathcal{P} = 1 - \mathcal{P} = 1 - |A\rangle \langle A|$

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle F(t) \rangle_{eq} = -\text{Tr} \text{Peq} [\mathcal{L} |F(t)\rangle - A \langle A|A \rangle^{-1} \langle A| \mathcal{L} |F(t)\rangle] \quad (IX-16)$$

Comme  $A$  est central  $\text{Tr} \text{Peq} A = 0$  et le dernier terme de (IX-16) est nul. Le 1<sup>er</sup> terme s'écrit

$$-\text{Tr} \text{Peq} \mathcal{L} |F(t)\rangle = -\text{Tr} \text{Peq} [H F - F H] \quad (IX-17)$$

En utilisant l'invariance d'une trace dans une permutation circulaire et le fait que  $\text{Peq}$  commute avec  $H$ , on démontre aisément que ce terme est nul.

- Des raisonnements analogues permettent de montrer que :

$$\langle F(0) \rangle_{eq} = \frac{i}{\hbar} \text{Tr} \text{Peq} [\mathcal{L} A - A \langle A|A \rangle^{-1} \langle A| \mathcal{L} |A \rangle] = 0 \quad (IX-18)$$

- En conclusion, que le produit scalaire choisi soit (IX-4) ou (IX-5), on a

$$\langle F(t) \rangle_{eq} = 0 \quad (IX-19)$$

### ② Evolutions des valeurs moyennes à partir d'un état initial légèrement hors d'équilibre

- Avec un opérateur densité autre que (IX-1),  $\langle F(t) \rangle$  n'a aucune raison d'être nul. C'est ce qui se passe notamment lorsqu'on part d'un état initial légèrement hors d'équilibre pour lequel  $\langle A(0) \rangle \neq 0$ , le système évoluant ensuite sous le seul effet de l'hamiltonien  $H$ . En prenant la trace du produit des 2 membres de (IX-13) par l'opérateur densité  $\rho(0)$ , on obtient l'équation d'évolution des moyennes à 1 temps :

$$\frac{d}{dt} \langle A(t) \rangle = i \langle A(t) \rangle \Omega - \int_0^t d\tau \langle A(t-\tau) \rangle \tilde{M}_{AA}(\tau) + \langle F(t) \rangle \quad (IX-20)$$

- Cherchons à préciser davantage l'opérateur densité  $\rho(0)$ . On dispose maintenant de 2 informations sur le système :  $H$  est une constante du mouvement puisqu'il régit l'évolution du système pour  $t > 0$  et  $\langle A(0) \rangle \neq 0$ . L'opérateur densité qui maximise l'entropie compte tenu de ces 2 contraintes s'écrit :

$$\rho(0) = \frac{1}{Z} e^{-\beta(H - aA)} \quad (IX-21)$$

où  $a$  est le paramètre conjugué de  $A$ . On peut aisément montrer (\*) que le terme d'ordre 1 en  $a$  dans le développement de  $\rho(0)$  en puissances de  $a$  est proportionnel à

$$\rho_{eq} \int_0^\beta d\lambda e^{\lambda H} A e^{-\lambda H} \quad (IX-22)$$

de sorte que, à l'ordre le plus bas en  $a$ , on a :

$$\langle F(t) \rangle \sim \int_0^\beta d\lambda \langle e^{\lambda H} A e^{-\lambda H} F(t) \rangle_{eq} \quad (IX-23)$$

- Supposons alors que l'on a choisi le produit scalaire (IX-4). Dans ce cas, on a

$$\langle F(t) \rangle \sim \langle A | F(t) \rangle \quad \langle A(t) \rangle \sim \langle A | A(t) \rangle \quad (IX-24)$$

Mais d'après (IX-14), comme  $\rho | A \rangle = 0$ ,  $\langle A | F(t) \rangle = 0$ . Donc avec le choix (IX-4),  $\langle F(t) \rangle = 0$  et l'évolution de  $\langle A(t) \rangle$  s'écrit

Pt scalaire (IX-4)  $\rightarrow \frac{d}{dt} \langle A(t) \rangle = i \langle A(t) \rangle \Omega - \int_0^t d\tau \langle A(t-\tau) \rangle \tilde{M}_{AA}(\tau) \quad (IX-25)$

équation qui coïncide avec celle de  $\tilde{E}_{AA}(t) = \tilde{K}_{AA}(t)$ .

On retrouve ainsi une propriété déjà mentionnée lors de l'étude de la réponse linéaire : la fonction de corrélation canonique  $\tilde{K}_{AA}(\tau)$  décrit, pour  $t > 0$ , la relaxation de  $\langle A \rangle$  sur un système perturbé par  $A$  et légèrement hors d'équilibre à  $t = 0$ .

- Réciproquement, si l'on impose à l'équation de Langevin généralisée de conduire à l'équation (IX-25) pour l'évolution des valeurs moyennes à 1 temps à partir d'un état légèrement hors d'équilibre [ ce qui revient à imposer à  $\langle F(t) \rangle$  d'être nul ], on montre aisément que le produit scalaire doit être (IX-4). (C'est ainsi que procède Mori dans son article original pour introduire le produit scalaire (IX-4).

Il faut bien noter cependant que le choix du produit scalaire dépend de la grandeur physique que l'on désire étudier. Soit que l'on est intéressé par la relaxation du système ou par la dynamique des fluctuations dans l'état d'équilibre, il faut choisir (IX-4) ou (IX-5).

Remarque : Signification physique de la norme  $\langle A | A \rangle$  de  $A$

- Si l'on a choisi le produit scalaire (IX-4), on a

$$\langle A | A \rangle = \tilde{K}_{AA}(0) \quad (IX-26)$$

Or, d'après les équations (V-50) et (V-40) établies dans le chapitre sur la réponse linéaire,  $\tilde{K}_{AA}(0)$  est lié à la valeur hors d'équilibre  $\langle A(0) \rangle$

(\*) Il suffit, pour le voir, d'utiliser l'identité (VIII-6) où l'on pose  $t = i\beta\hbar$ ,  $\tau = i\hbar\lambda$ ,  $X = H - aA$ ,  $Y = H$ , puis de remplacer  $X$  par  $Y$  dans l'intégrale de (VIII-6), puisque l'on fait un calcul d'ordre 1 en  $a$ , et que  $X - Y = -aA$  est déjà d'ordre 1 en  $a$ .

atteinte à  $t=0$  par le système perturbé par  $-a e^{Et} \theta(-t) A$ . De IX-5  
manière plus précise,

$$\frac{\langle A(0) \rangle}{a} = \beta \tilde{\chi}_{AA}(0) = \chi_{AA}(0) \quad (IX-27)$$

où  $\chi_{AA}(0)$  est la susceptibilité statique (à fréquence nulle). On a donc

$$\langle A|A \rangle = \beta^{-1} \chi_{AA}(0) = kT \chi_{AA}(0) \quad (IX-28)$$

$\langle A|A \rangle$  est donc, au facteur  $kT$  près, une susceptibilité statique.

- Si l'on a choisi par contre (IX-5), on a

$$\langle A|A \rangle = \langle A^2 \rangle_{eq} \quad (IX-29)$$

$\sqrt{\langle A|A \rangle}$  est alors l'écart quadratique moyen de  $A$  dans l'état d'équilibre.

Après ces quelques considérations sur les moyennes à 1 temps, revenons maintenant aux fonctions de corrélation et aux fonctions de mémoire.

### C. Etude des fonctions de corrélation et de mémoire dans l'espace des fréquences.

Dans ce §, nous étudierons la forme que prend, après T.F., l'équation intégrale différentielle (IX-12) dans l'espace des fréquences.

#### ① Transformée de Fourier - Laplace des fonctions de corrélation et de mémoire

- Le dernier terme de (IX-12) n'est pas un vrai produit de convolution à cause des limites sur l'intégrale en  $t$ . Pour pouvoir étendre ces limites d'intégration à  $\pm \infty$ , on est donc amené à introduire les 2 nouvelles fonctions

$$\tilde{C}_{AA}(t) = \tilde{C}_{AA}(t) \theta(t) \quad \tilde{M}_{AA}(t) = \tilde{M}_{AA}(t) \theta(t) \quad (IX-30)$$

qui permettent de récrire (IX-12) sous une forme

$$t \geq 0 \quad \frac{d}{dt} \tilde{C}_{AA}(t) = \langle A|A \rangle \delta(t) + i \tilde{C}_{AA}(t) \Omega - \int_{-\infty}^{+\infty} dt \tilde{C}_{AA}(t-t) \tilde{M}_{AA}(t) \quad (IX-31)$$

où apparaît explicitement la valeur initiale  $\langle A|A \rangle$  de  $\tilde{C}_{AA}(t)$

- Introduisons alors les T.F.  $C_{AA}(\omega)$  et  $M_{AA}(\omega)$  de  $\tilde{C}_{AA}(t)$  et  $\tilde{M}_{AA}(t)$

$$C_{AA}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \tilde{C}_{AA}(t) = \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} \tilde{C}_{AA}(t) \quad (IX-32)$$

$$M_{AA}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \tilde{M}_{AA}(t) = \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} \tilde{M}_{AA}(t) \quad (IX-33)$$

Il faut bien noter que  $C_{AA}(\omega)$  n'est pas la T.F. de la "vraie" fonction de corrélation  $\tilde{C}_{AA}(t)$  puisque la dernière intégrale de (IX-32) va de 0 à  $+\infty$ . On appelle parfois  $C_{AA}(\omega)$  la transformée de Fourier - Laplace de  $\tilde{C}_{AA}(t)$  puisqu'on l'obtient en prenant la transformée de Laplace de  $\tilde{C}_{AA}(t)$  [où l'intégrale sur  $e^{-pt} \tilde{C}_{AA}(t)$  va de 0 à  $+\infty$ ] et en y remplaçant  $p$  par  $-i\omega$ , on envoie la "T.F. à 1 côté" (en anglais "one-sided" Fourier transform), par opposition à la vraie T.F.  $\tilde{C}_{AA}(\omega)$  de  $\tilde{C}_{AA}(t)$  qui est une "T.F. à 2 côtés" ("Two-sided" F.T.)

$$\tilde{C}_{AA}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \tilde{C}_{AA}(t) \quad (IX-34)$$

- Pour bien comprendre les raisons de l'introduction de ces diverses fonctions et de ces divers types de T.F., il n'est peut être pas inutile de donner dès maintenant une vue d'ensemble du calcul tel qu'il se rencontre le plus souvent.

- (i) Le signal expérimental est en général relié à la "vraie" fonction de corrélation  $\tilde{C}_{AA}(t)$ , plus précisément à la "vraie TF"  $C_{AA}(\omega)$
- (ii) Pour pouvoir manipuler efficacement l'équation (IX-12), il faut introduire les transformées de Fourier-Laplace  $C_{AA}(\omega)$  et  $M_{AA}(\omega)$
- (iii) En fait, les propriétés de symétrie, étudiées plus loin, permettent de remonter de  $\tilde{C}_{AA}(t)$  à  $\tilde{E}_{AA}(t)$  [ $\tilde{E}_{AA}(t)$  est en général une fonction paire ou impaire de  $t$ ] et par suite de  $C_{AA}(\omega)$  à  $E_{AA}(\omega)$  [Suivant la parité de  $\tilde{E}_{AA}(t)$ ,  $E_{AA}(\omega)$  est la partie réelle ou imaginaire de  $C_{AA}(\omega)$ ].
- (iv) D'où le principe du calcul : transformer l'équation intégrodifférentielle (IX-12) en équation algébrique grâce à une transformation de Fourier-Laplace, résoudre cette équation pour  $C_{AA}(\omega)$ , moyennant éventuellement certaines approximations sur  $M_{AA}(\omega)$ , utiliser enfin les symétries pour remonter à  $E_{AA}(\omega)$ .
- (v) Autre avantage appréciable de la transformation de Fourier-Laplace : les fonctions  $\tilde{C}_{AA}(t)$  et  $\tilde{M}_{AA}(t)$  sont causales. Donc, les parties réelles et imaginaires de  $C_{AA}(\omega)$  [ou de  $M_{AA}(\omega)$ ] sont liés par des relations de dispersion.

② Equations algébriques reliant fonctions de corrélation et fonctions de mémoire dans l'espace des fréquences.

- Par T.F., l'équation (IX-31) devient :

$$-i\omega C_{AA}(\omega) = \langle A|A \rangle + i C_{AA}(\omega) \Omega - C_{AA}(\omega) M_{AA}(\omega) \quad (IX-35)$$

d'où l'on tire (attention à l'ordre des symboles qui sont des matrices  $2 \times 2$ )

$$C_{AA}(\omega) = \langle A|A \rangle \frac{i}{\omega + \Omega + i M_{AA}(\omega)} \quad (IX-36)$$

- Par ailleurs, en reportant directement les expressions opératorielles (IX-8) et (IX-10) de  $\tilde{E}_{AA}(t)$  et  $\tilde{M}_{AA}(t)$  dans les équations de définition (IX-32 et 33) de  $C_{AA}(\omega)$  et  $M_{AA}(\omega)$  [et en introduisant en plus un facteur de convergence  $e^{-\epsilon t}$  sur l'intégrale en  $t$ ], on obtient :

$$C_{AA}(\omega) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \langle A | \frac{i}{\omega + i\epsilon + \mathcal{L}} | A \rangle \quad (IX-37)$$

$$M_{AA}(\omega) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} (\langle A|A \rangle)^{-1} \langle \dot{A} | \rho \frac{i}{\omega + i\epsilon + \rho \mathcal{L} \rho} \rho | \dot{A} \rangle \quad (IX-38)$$

(On a réintégré  $1/\hbar$  dans  $\mathcal{L}$  pour simplifier l'écriture)

- L'équation (IX-36) relie directement les fonctions de corrélation aux fonctions de mémoire, alors que les équations (IX-37) et (IX-38) donnent l'expression explicite de  $C_{AA}(\omega)$  et  $M_{AA}(\omega)$  en fonction de  $A$ ,  $\mathcal{L}$ , et des projecteurs  $P$  et  $\rho$ .

③ Analogies entre fonctions de corrélation et propagateurs, fonctions de mémoire et self-énergies.

- Comme nous l'avons déjà indiqué plus haut, une fonction de corrélation peut, grâce à un choix judicieux du produit scalaire, être réinterprétée comme un élément de matrice de l'opérateur d'évolution  $e^{i\mathcal{L}t}$  entre 2 vecteurs  $A_i$  et  $A_j$  de  $\mathcal{E}_L$  appartenant au sous-espace des variables intéressantes. D'où l'analogie entre  $\tilde{E}_{AA}(t)$  et une amplitude de transition dans l'espace des états  $\mathcal{E}$ , qui est un élément de matrice de  $e^{-i\mathcal{H}t}$  entre 2 vecteurs  $\varphi_i$  et  $\varphi_j$  de  $\mathcal{E}$  appartenant au sous-espace intéressant de  $\mathcal{E}$

$$\tilde{C}_{AA}(t) = \langle A | e^{i\mathcal{L}t} | A \rangle \longleftrightarrow \tilde{U}_{\varphi\varphi}(t) = \langle \varphi | e^{-iHt} | \varphi \rangle \quad (IX-39) \quad \boxed{IX-7}$$

- On peut poursuivre l'analogie sur les transformées de Fourier Laplace

$$C_{AA}(\omega) = \langle A | \frac{i}{\omega + i\mathcal{E} + \mathcal{L}} | A \rangle \longleftrightarrow G_{\varphi\varphi}(\omega) = \langle \varphi | \frac{i}{\omega + i\mathcal{E} - H} | \varphi \rangle \quad (IX-90)$$

$C_{AA}(\omega)$  et  $G_{\varphi\varphi}(\omega)$  peuvent être considérées comme les valeurs au bord supérieur des résolvantes  $1/(z + \mathcal{L})$  de  $\mathcal{L}$  dans  $\mathcal{E}$  et  $1/(z - H)$  de  $H$  dans  $\mathcal{E}$ .

- L'écriture de  $C_{AA}(\omega)$  sous la forme (IX-36) grâce à l'introduction d'opérateurs de projection n'est autre que l'analogie de l'écriture de  $G_{\varphi\varphi}(\omega)$  sous la forme

$$G_{\varphi\varphi}(\omega) = \frac{i}{\omega - \bar{H} - \bar{R}(\omega)} \quad (IX-91)$$

où  $\bar{H}$  et  $\bar{R}(\omega)$  sont les restrictions, au sous-espace intéressant de  $\mathcal{E}$ , de l'hamiltonien  $H$  et de l'opérateur déplacement ou de self-énergie  $R(\omega)$

L'équivalent de  $\bar{H}$  est donc ici  $\Omega$ , alors que la fonction de mémoire  $M_{AA}(\omega)$  est, à un facteur multiplicatif près, l'équivalent d'une self-énergie. Les zéros du dénominateur de (IX-91) sont en général complexes et décrivent les "états instables" du système, la partie réelle donnant l'énergie de ces états et la partie imaginaire leur largeur. De même, les zéros du dénominateur de (IX-36) sont aussi en général complexes et donnent les fréquences et les largeurs des résonances du système telles qu'elles apparaissent à travers les fonctions de corrélation.

- De telles analogies peuvent être développées de manière fructueuse dans les 2 sens.

Par exemple, ci-dessous, nous étendons à (IX-36) une méthode d'étude graphique, introduite dans le cours 75-76, pour comprendre comment on passe de façon continue d'un régime de type Weiskopf - Wigner (exponentielle décroissante) à un régime de type Rabi (oscillant). Dans le cas présent, la même méthode permet de comprendre comment le comportement plus ou moins exponentiel ou plus ou moins oscillant de la fonction de corrélation est déterminé par la forme de la fonction de mémoire.

Reciproquement, le développement en fractions continues de  $C_{AA}(\omega)$ , établi dans le § suivant, peut inspirer des développements analogues sur la résolvante de  $H$  dans l'espace des états et améliorer ainsi des déterminations perturbatives des états propres de  $H$ .

#### ④ Développement en fractions continues de la fonction de corrélation.

- Comme nous allons faire ci-dessous un raisonnement par récurrence, il est commode de poser

$$\begin{cases} |f_0\rangle = |A\rangle \\ \mathcal{L}_0 = \mathcal{L} \\ P_0 = |f_0\rangle \langle f_0| \langle f_0| \langle f_0|^{-1} \langle f_0| \\ \mathcal{Q}_0 = 1 - P_0 \end{cases} \quad (IX-92)$$

- Les équations (IX-36, 37, 38) s'écrivent alors

$$\begin{aligned} C_{AA}(\omega) &= \langle f_0 | \frac{i}{\omega + \mathcal{L}_0} | f_0 \rangle \\ &= \langle f_0 | f_0 \rangle \frac{i}{-i\omega - i\Omega_0 + M_{11}(\omega)} \end{aligned} \quad (IX-93)$$

avec  $\Omega_0 = (\langle f_0 | f_0 \rangle)^{-1} \langle f_0 | \mathcal{L}_0 | f_0 \rangle$  (IX-44)

$M_{11}(\omega) = (\langle f_0 | f_0 \rangle)^{-1} \langle f_1 | \frac{i}{\omega + \mathcal{L}_1} | f_1 \rangle$  (IX-45)

où l'on a posé  $|f_1\rangle = i P_0 \mathcal{L}_0 |f_0\rangle = i(1-P_0) \mathcal{L} |A\rangle$  (IX-46)

$\mathcal{L}_1 = P_0 \mathcal{L}_0 P_0 = (1-P_0) \mathcal{L} (1-P_0)$  (IX-47)

- Soient  $E_0$  le sous-espace sous-tendu par les  $A_i$  ( $i=1 \dots r$ ) dans l'espace de Liouville  $E_L$ ,  $S_0$  le sous-espace supplémentaire sur lequel projette  $P_0$  (figure 1 a)

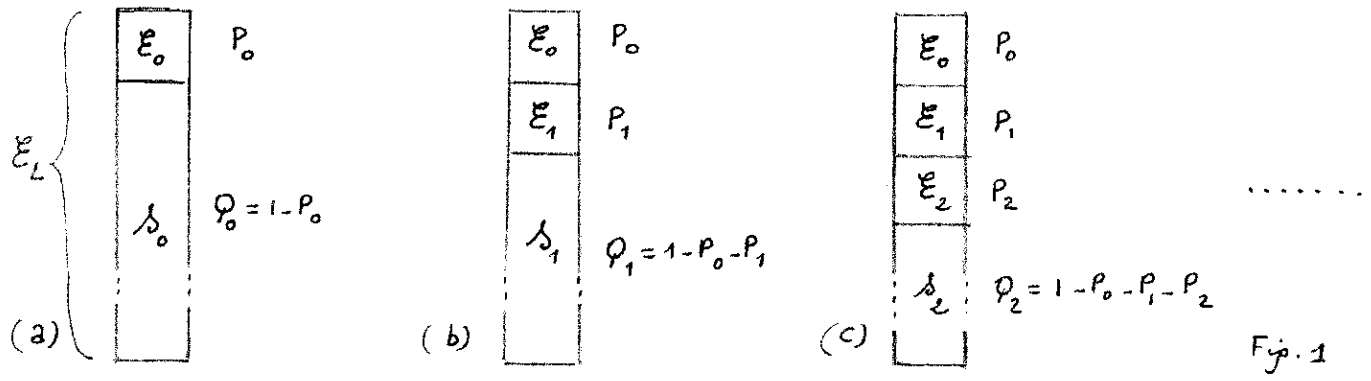


Fig. 1

D'après (IX-46, 47),  $|f_1\rangle$  appartient à  $S_0$  et  $\mathcal{L}_1$  agit dans  $S_0$ . On peut donc, dans  $S_0$ , recommencer pour l'amplitude  $\langle f_1 | \frac{i}{\omega + \mathcal{L}_1} | f_1 \rangle$  qui apparaît dans (IX-45) le même calcul qui, dans  $E_L$ , permet de passer de la 1<sup>ère</sup> à la 2<sup>ème</sup> ligne de (IX-43).

- Introduisons pour cela le projecteur

$P_1 = |f_1\rangle \langle f_1| (\langle f_1 | f_1 \rangle)^{-1} \langle f_1|$  (IX-48)

sur le sous-espace  $E_1$  sous-tendu par les  $|f_1\rangle$ . Soit  $Q_1$  le projecteur sur le sous-espace  $S_1$  supplémentaire de  $E_1$  dans  $S_0$ , qui est aussi le sous-espace supplémentaire dans  $E_L$  de la somme directe  $E_0 \oplus E_1$  [cf fig 1 b]

On a donc  $Q_1 = 1 - P_0 - P_1$  (IX-49)

$P_1 P_0 = P_0 P_1 = P_1$  (IX-50)

Introduisons également, comme en (IX-46) et (IX-47)

$|f_2\rangle = i P_1 \mathcal{L}_1 |f_1\rangle = (i)^2 P_1 P_0 \mathcal{L}_0 P_0 P_0 \mathcal{L} |f_0\rangle = (i)^2 P_1 \mathcal{L}_0 P_0 \mathcal{L}_0 |f_0\rangle = (i)^2 (1 - P_0 - P_1) \mathcal{L} (1 - P_0) \mathcal{L} |A\rangle$  (IX-51)

$\mathcal{L}_2 = P_1 \mathcal{L}_1 P_1 = P_1 P_0 \mathcal{L}_0 P_0 P_1 = (1 - P_0 - P_1) \mathcal{L} (1 - P_0 - P_1)$  (IX-52)

(On a utilisé IX-47, 46, 49, 42). Il vient alors, par généralisation de (IX-43)

$\langle f_1 | \frac{i}{\omega + \mathcal{L}_1} | f_1 \rangle = \langle f_1 | f_1 \rangle \frac{1}{-i\omega - i\Omega_1 + M_{22}(\omega)}$  (IX-53)

où  $\Omega_1$  et  $M_{22}(\omega)$  sont donnés par les généralisations de (IX-44) et (IX-45)

$\Omega_1 = (\langle f_1 | f_1 \rangle)^{-1} \langle f_1 | \mathcal{L} | f_1 \rangle$  (IX-54)

$M_{22}(\omega) = (\langle f_1 | f_1 \rangle)^{-1} \langle f_2 | \frac{i}{\omega + \mathcal{L}_2} | f_2 \rangle$  (IX-55)

On obtient ainsi une nouvelle expression pour la fonction de corrélation  $C_{AA}(\omega)$  en reportant (IX-53) dans (IX-45) puis dans (IX-43)



$$C_{AA}(\omega) = \langle f_0 | f_0 \rangle \frac{1}{-i\omega - i\Omega_0 + \Delta_1^2} \frac{1}{-i\omega - i\Omega_1 + M_{22}(\omega)} \quad (IX-56) \quad |IX-9$$

où l'on a posé

$$\Delta_1^2 = (\langle f_0 | f_0 \rangle)^{-1} \langle f_1 | f_1 \rangle \quad (IX-57)$$

- Rien n'empêche de continuer, c-à-d d'introduire

• les projecteurs  $P_2 = |f_2\rangle \langle f_2|$  (IX-58)

$$P_2 = 1 - P_0 - P_1 - P_2 \quad (IX-59)$$

sur les sous-espaces  $E_2$  et  $\delta_2$  (voir figure 1 c)

• le vecteur  $|f_3\rangle = iQ_2 Q_2 |f_2\rangle = (i)^3 (1 - P_0 - P_1 - P_2) Q_2 (1 - P_0 - P_1) Q_2 (1 - P_0) Q_2 |A\rangle$  (IX-60)

• l'opérateur  $Q_3 = P_2 Q_2 P_2 = (1 - P_0 - P_1 - P_2) Q_2 (1 - P_0 - P_1 - P_2)$  (IX-61)

et d'obtenir

$$\langle f_2 | \frac{i}{\omega + Q_2} |f_2\rangle = \langle f_2 | f_2 \rangle \frac{1}{-i\omega - i\Omega_2 + M_{33}(\omega)} \quad (IX-62)$$

où  $\Omega_2 = (\langle f_2 | f_2 \rangle)^{-1} \langle f_2 | Q_2 |f_2\rangle$  (IX-63)

$$M_{33}(\omega) = (\langle f_2 | f_2 \rangle)^{-1} \langle f_3 | \frac{i}{\omega + Q_3} |f_3\rangle \quad (IX-64)$$

- Et ainsi de suite, ce qui donne finalement pour  $C_{AA}(\omega)$

$$C_{AA}(\omega) = \langle f_0 | f_0 \rangle \frac{1}{-i\omega - i\Omega_0 + \Delta_1^2} \frac{1}{-i\omega - i\Omega_1 + \Delta_2^2} \frac{1}{-i\omega - i\Omega_2 + \Delta_3^2} \frac{1}{-i\omega - i\Omega_3 + \Delta_4^2} \frac{1}{-i\omega \dots} \quad (IX-65)$$

avec

$$\Omega_n = (\langle f_n | f_n \rangle)^{-1} \langle f_n | Q_n |f_n\rangle \quad (IX-66)$$

$$\Delta_n^2 = (\langle f_{n-1} | f_{n-1} \rangle)^{-1} \langle f_n | f_n \rangle \quad (IX-67)$$

$$|f_n\rangle = (i)^n (1 - P_0 - P_1 - \dots - P_{n-1}) Q_n (1 - P_0 - \dots - P_{n-2}) Q_{n-1} \dots (1 - P_1) Q_2 (1 - P_0) Q_1 |A\rangle \quad (IX-68)$$

$$P_n = |f_n\rangle \langle f_n| \quad (IX-69)$$

- L'intérêt d'un tel développement est qu'il n'y apparaît que des grandeurs statistiques, comme des normes  $\langle f_n | f_n \rangle$  ou des éléments de matrice de  $Q$  (proportionnels à  $\langle f_n | f_n \rangle$ , c-à-d à des corrélations entre  $|f_n\rangle$  et  $|f_n\rangle$  prises au même instant)

La fonction de corrélation  $C_{AA}(\omega)$ , qui décrit la dynamique des fluctuations, s'exprime donc entièrement en termes de corrélations statistiques  $\langle f_n | f_n \rangle$ , de susceptibilités statistiques [voir IX-28] ou d'écarts quadratiques moyens dans l'état d'équilibre [voir IX-29]

Si l'une des grandeurs  $\Delta_i^2$  subit des variations anormales, par exemple parce que certaines susceptibilités statistiques varient de manière anormale au voisinage d'un point de transition, il importe de pousser le développement en fractions continues jusqu'à ce que  $\Delta_i^2$  apparaisse (quitte à le tronquer plus loin) de manière à faire apparaître explicitement dans l'expression de  $C_{AA}(\omega)$  les grandeurs qui varient de manière anormale.

Fonctions de Corrélation et Fonctions de Mémoire  
pour un système en équilibre thermodynamique (suite)

D - Notion de positivité.

(Dans ce §, A représente une seule variable et non un ensemble de r variable  $A_1, \dots, A_r$ )

① Buts de ce paragraphe

- Il s'agit d'étudier le signe de la transformée de Fourier  $\mathcal{E}_{AA}(\omega)$  de la fonction d'autocorrelation  $\mathcal{E}_{AA}(t)$  et de montrer qu'il est positif.  
Pour les fonctions d'autocorrelation classiques, ce résultat découle du théorème de Wiener-Khinchine (voir page III-3). On peut donc dire que dans ce § on généralise un tel théorème à des systèmes quantiques.
- On pourrait démontrer ce résultat à partir de l'expression de  $\tilde{\mathcal{E}}_{AA}(t)$  donnée par la théorie de Mori. En fait, il est beaucoup plus simple de revenir à l'expression de  $\mathcal{E}_{AA}(\omega)$  [c-à-d, soit de  $K_{AA}(\omega)$ , soit de  $S_{AA}(\omega)$ ] en fonction de la fonction spectrale  $\xi_{AA}(\omega)$ . Une telle approche présente en plus l'intérêt de souligner le lien entre le caractère dissipatif d'un système en équilibre thermodynamique et la positivité de  $\mathcal{E}_{AA}(\omega)$ .
- Nous montrerons enfin que la théorie de Mori n'est pas le seul chemin possible pour arriver à la notion de fonction de mémoire et pour établir une équation intégral-différentielle du type de (IX-12) pour la fonction d'autocorrelation. Une autre méthode possible consiste à utiliser précisément la positivité (§ 3 ci-dessous). Evidemment, l'intérêt de la théorie de Mori est d'interpréter simplement la fonction de mémoire comme fonction de corrélation de la force de Langevin.

② Lien entre le caractère dissipatif du système et la positivité.

Rappelons tout d'abord l'expression (V-18) de la fonction spectrale  $\xi_{AA}(\omega)$  (rappelons en'ou suppose ici  $A = A^\dagger$ ).

$$\xi_{AA}(\omega) = \frac{\pi}{\hbar} \sum_{n,q} (\pi_n - \pi_q) |A_{qn}|^2 \delta(\omega_{qn} - \omega) \quad (X-1)$$

Pour  $\omega > 0$ , on a forcément  $\omega_{qn} = \omega > 0$  et par suite  $E_q > E_n$ .  
Donc  $\pi_n = e^{-\beta E_n} / Z$  est supérieur à  $\pi_q = e^{-\beta E_q} / Z$  et, comme  $|A_{qn}|^2 \geq 0$

$$\xi_{AA}(\omega) \geq 0 \quad \text{pour } \omega > 0 \quad (X-2)$$

On vérifie aussi aisément sur (X-1) que

$$\xi_{AA}(\omega) = - \xi_{AA}(-\omega) \quad (X-3)$$

L'énergie absorbée par unité de temps par le système lorsqu'il est soumis à une perturbation en  $a A \cos \omega t$  est, d'après (V-34) proportionnelle à  $\frac{a^2}{2} \omega \xi_{AA}(\omega)$ . Or, de (X-2) et (X-3) on déduit que

$$\omega \xi_{AA}(\omega) \geq 0 \quad (X-4)$$

Donc, un système en équilibre thermodynamique dissipe toujours de l'énergie (ses niveaux sont d'autant plus peuplés qu'ils sont plus bas en énergie et les processus "d'absorption" l'emportent toujours sur les processus "d'émission induite").

Revenons alors maintenant au tableau de la page VI-2. Les T.F  $K_{AA}(\omega)$  et  $S_{AA}(\omega)$  des fonctions de corrélation canonique et symétrique sont égales à :

$$K_{AA}(\omega) = \frac{2}{\beta \omega} \xi_{AA}(\omega) \quad S_{AA}(\omega) = \hbar \coth \frac{\beta \hbar \omega}{2} \xi_{AA}(\omega) \quad (X-5)$$

Par comparaison avec les propriétés de  $\mathcal{E}_{AA}(\omega)$ , on déduit alors immédiatement les points suivants :

(i) Comme  $\mathcal{E}_{AA}(\omega)$  est une fonction réelle et impaire de  $\omega$  [voir X-1 et X-3] et que  $1/\omega$  et  $\coth \beta \hbar \omega / 2$  sont des fonctions impaires et réelles, on a, en revenant à la notation  $\mathcal{C}_{AA}(\omega)$  (commune pour les 2 fonctions de corrélation) :

$$\mathcal{C}_{AA}(\omega) : \text{fonction paire et réelle de } \omega \tag{X-6}$$

(ii) Comme  $1/\omega$  et  $\coth \beta \hbar \omega / 2$  ont le même signe que  $\omega$ , on déduit de X-4

$$\mathcal{C}_{AA}(\omega) \geq 0 \tag{X-7}$$

ce qui montre bien le lien existant entre positivité et caractère dissipatif.

Il est donc bien justifié de désigner, comme nous le ferons désormais,  $\mathcal{C}_{AA}(\omega)$  comme étant la densité spectrale de la grandeur polynôme  $A$ .  
Expérimentalement, les signaux observés sont très souvent des densités spectrales.

Remarque : Rappelons que les relations de réciprocity d'Onsager (VI-40), jointes à (X-5) permettent d'obtenir immédiatement :

$$\mathcal{C}_{AB}(\omega) = \epsilon_A \epsilon_B \mathcal{C}_{BA}(\omega) \tag{X-8}$$

où  $\epsilon_A$  et  $\epsilon_B$  sont les signatures par renversement du temps des observables  $A$  et  $B$  ( $A=A^\dagger, B=B^\dagger$ ). La relation (X-8) est utile lorsqu'on s'intéresse à une corrélation "croisée" entre 2 grandeurs différentes  $A$  et  $B$  (plutôt qu'à une fonction d'auto-corrélation).

③ Disgression : comment pourrait-on arriver à la notion de fonction de mémoire en utilisant uniquement la positivité ?

(Ce § n'est pas indispensable pour la suite du chapitre et peut être sauté en 1<sup>ère</sup> lecture)

Nous allons montrer que, si  $C(\omega)$  est la transformée de Fourier - Laplace (T.F.L.) de  $\tilde{C}(t)$  [pour simplifier l'écriture, on ne met pas les indices AA], la positivité de  $C(\omega)$  permet d'écrire  $C(\omega)$  sous la forme :

$$C(\omega) = \frac{\langle A | A \rangle}{-i\omega + M(\omega)} \tag{X-9}$$

où  $M(\omega)$  est la T.F.L. d'une fonction  $\tilde{M}(t)$  ayant les mêmes propriétés que  $\tilde{C}(t)$  [ $M(\omega) \geq 0$ ]. L'équation intégrodifférentielle (IX-12) en résulte alors (avec  $\Omega = 0$ ).

(i) Conséquences de la causalité

-  $C(\omega)$  est la T.F. de la fonction causale  $\tilde{C}(t) = \theta(t) \tilde{C}(t)$  [cf IX-30] produit de  $\theta(t)$  par  $\tilde{C}(t)$ . Par T.F. on obtient donc un produit de convolution

$$C(\omega) = \frac{1}{2\pi i} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int dw' \frac{C(\omega')}{\omega' - \omega - i\epsilon} \tag{X-10}$$

- le fait que  $\tilde{C}(t)$  soit nul pour  $t < 0$  permet d'ailleurs de passer aux  $\omega$  complexes. L'intégrale

$$\hat{C}(z) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{izt} \tilde{C}(t) dt = \int_0^{\infty} e^{izt} \tilde{C}(t) dt \tag{X-11}$$

existe pour  $\text{Im} z > 0$  et permet d'introduire une fonction  $\hat{C}(z)$  de  $z$  analytique dans le  $1/2$  plan supérieur. On démontre aisément à partir

de (X-11) [en faisant apparaitre la T.F. de  $\tilde{C}(t)$ ] que :

pour  $\text{Im } z > 0$   $\hat{C}(z) = \frac{1}{2\pi i} \int d\omega' \frac{C(\omega')}{\omega' - z}$  (X-12)

et que par suite

$C(\omega) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0+} \hat{C}(\omega + i\epsilon)$  (X-13)

- L'expression (X-12) permet d'ailleurs de définir  $\hat{C}(z)$  non seulement pour  $\text{Im } z > 0$  mais aussi pour  $\text{Im } z < 0$ , c-à-d dans tout le plan complexe coupé (sauf l'axe réel). On vérifie alors immédiatement à partir de (X-12) que

$\hat{C}(-z) = -\hat{C}(z)$   $[\hat{C}(z)]^* = \hat{C}(z^*)$  (X-14)

(ii) Conséquences de la positivité

- De (X-12) il découle que [  $C(\omega')$  étant réel ] :

$\text{Re } \hat{C}(z) = \frac{1}{2\pi} \text{Im } z \int d\omega' \frac{C(\omega')}{|\omega' - z|^2}$  (X-15)

Comme  $C(\omega')$  n'est jamais négatif, on en déduit que

$\text{Re } \hat{C}(z)$  a le même signe que  $\text{Im } z$  (X-16)

De plus, comme  $\int d\omega' \frac{C(\omega')}{|\omega' - z|^2}$  ne peut s'annuler (\*) jamais, on voit que  $\text{Re } \hat{C}(z)$  ne peut s'annuler en dehors de l'axe réel. Il en donc de même de  $\hat{C}(z)$  et on peut par suite écrire

$\hat{C}(z) = \frac{1}{\hat{D}(z)}$  (X-17)

où  $\hat{D}(z)$  est, comme  $\hat{C}(z)$ , une fonction analytique en dehors de l'axe réel et impaire.

- Quelle est la limite de  $\hat{C}(z)$  pour  $z \rightarrow \infty$  en dehors de l'axe réel ?  
D'après X-12

$\hat{C}(z) \xrightarrow[z \rightarrow \infty \text{ en dehors de l'axe réel}]{} -\frac{1}{2\pi i} \frac{1}{z} \int d\omega' C(\omega') = \frac{\tilde{C}(0)}{-iz} = \frac{\langle A|A \rangle}{-iz}$  (X-18)

On peut donc réécrire (X-17) sous la forme

$\hat{C}(z) = \frac{\langle A|A \rangle}{-iz + \hat{M}(z)}$  (X-19)

où  $\hat{M}(z)$ , qui est impaire comme  $\hat{C}(z)$ , tend vers 0 pour  $z \rightarrow \infty$ .

- De (X-19), on déduit aisément

$\text{Re } \hat{M}(z) = \text{Im } z + \frac{\langle A|A \rangle}{|\hat{C}(z)|^2} \text{Re } \hat{C}(z)$  (X-20)

D'après (X-16),  $\text{Re } \hat{M}(z)$  a, comme  $\text{Re } \hat{C}(z)$  le signe de  $\text{Im}(z)$ . Finalement, il est possible d'écrire  $\hat{C}(z)$  sous la forme (X-19) où  $\hat{M}(z)$  a les mêmes propriétés : parité, analyticité, positivité que  $\hat{C}(z)$

- En passant à la limite  $z \rightarrow \omega + i\epsilon$ , on obtient alors (X-9) ou  $M(\omega)$  est, comme  $C(\omega)$ , la T.F.L. d'une fonction  $M(t)$  qui n'est autre que la fonction de mémoire

(\*) En effet, l'intégrale sur  $\omega'$  ne peut s'annuler que si  $C(\omega') = 0 \ \forall \ \omega'$ .  
Or  $\int d\omega' C(\omega') = 2\pi \tilde{C}(0) = 2\pi \langle A|A \rangle \neq 0$  si  $A \neq 0$   
*(par suite de la positivité de  $C(\omega')$ )*

Dans ce §, nous exposons une méthode de construction graphique de  $\mathcal{E}(\omega)$  à partir de la T.F.L.  $M(\omega)$  de la fonction de mémoire  $M(t)$  [Nous considérons une seule variable  $A$ , avec  $A = A^+$ , et omettons, pour simplifier l'écriture, les indices  $AA$ ]. Une telle construction permettra, dans les §§ suivants de simplifier les discussions. Nous étudierons aussi les moments de  $\mathcal{E}(\omega)$  et  $M(\omega)$ .

① Établissement de la formule reliant  $\mathcal{E}(\omega)$  à  $M(\omega)$ .

- Partons de l'équation fondamentale (IX-36) reliant  $\mathcal{E}(\omega)$  [et non  $\mathcal{E}(\omega)$ ] à  $M(\omega)$ .

- De (X-6) on déduit aisément que  $\tilde{E}(t) = \langle A | e^{i\Omega t} | A \rangle$  est une fonction paire et réelle de  $t$ . Donc le coefficient de  $i\Omega$  dans le développement de  $\tilde{E}(t)$  en puissances de  $i\Omega$  est nul :

$$\langle A | \Omega | A \rangle = 0 \quad (X-21)$$

On peut par suite faire  $\Omega = 0$  dans l'équation (IX-36) qui devient

$$C(\omega) = \frac{\langle A | A \rangle}{-i\omega + M(\omega)} \quad (X-22)$$

- Comme  $\tilde{E}(t)$  est une fonction paire et réelle de  $t$  et que  $C(\omega)$  est la T.F.L. de  $\tilde{E}(t)$ , on a :

$$\mathcal{E}(\omega) = 2 \operatorname{Re} C(\omega) \quad (X-23)$$

c-à-d, si l'on introduit les parties réelle et imaginaire de  $M(\omega)$

$$M(\omega) = M'(\omega) + iM''(\omega) \quad (X-24)$$

$$\mathcal{E}(\omega) = \frac{2 \langle A | A \rangle M'(\omega)}{[\omega - M''(\omega)]^2 + [M'(\omega)]^2} \quad (X-25)$$

- D'après (X-23) et (X-6), la partie réelle de  $C(\omega)$  est paire. Donc la partie imaginaire de  $C(\omega)$  qui lui est reliée par une relation de dispersion est impaire. On montre alors aisément à partir de (X-22) que  $M'(\omega)$  est pair, et  $M''(\omega)$  impair.

Enfin  $M'(\omega)$  et  $M''(\omega)$  sont eux mêmes liés par des relations de dispersion puisque  $M(\omega)$  est une T.F.L. Donc [voir III-40] :

$$M''(\omega) = -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int d\omega' \frac{M'(\omega')}{\omega - \omega'} \quad (X-26)$$

- Finalement, on voit qu'on peut exprimer  $\mathcal{E}(\omega)$  en fonction de la seule fonction paire  $M'(\omega)$

$$\mathcal{E}(\omega) = 2 \langle A | A \rangle \frac{M'(\omega)}{\left[ \omega - \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int d\omega' \frac{M'(\omega')}{\omega - \omega'} \right]^2 + [M'(\omega)]^2} \quad (X-27)$$

Remarque : On peut aisément montrer à partir de (IX-10) que, dans le cas d'une seule variable  $A$  (telle que  $A = A^+$ ),  $\tilde{M}(t)$  est une fonction paire et réelle de  $t$  [il faut utiliser notamment V-55 et la propriété correspondante pour la fonction de corrélation symétrique].

Donc, puisque on a ici  $\Omega = 0$ , toutes les fonctions apparaissant dans l'équation intégrodifférentielle (IX-12) sont réelle et paires.

Enfin, la T.F.  $M(\omega)$  de  $\tilde{M}(t)$  est elle aussi paire et réelle et  $M(\omega)$  n'est autre que  $2M'(\omega)$ .

② Construction graphique (voir figure 1)

X-5

- On dessine la courbe  $M'(w)$  qui est une fonction paire de  $w$ , et qui pour  $w$  suffisamment grand doit tendre très vite vers 0 puisque, comme nous le verrons plus loin, tous les moments de  $M'(w)$  existent.
- On en déduit la courbe  $M''(w)$  [voir formule X-26] qui est une fonction impaire de  $w$ . Si  $M'(w)$  a une forme de courbe d'absorption,  $M''(w)$  a une forme de courbe de dispersion. Pour  $w$  très grand,  $M''(w)$  décroît en  $1/w$ .
- On dessine la droite de pente 1 passant par l'origine.
- Pour avoir la valeur  $\mathcal{E}(w_0)$  de  $\mathcal{E}(w)$  en  $w = w_0$ , on construit la verticale d'abscisse  $w_0$  qui coupe les 3 courbes  $M'(w)$ ,  $M''(w)$  et la droite de pente 1 en  $\alpha, \beta, \gamma$  respectivement et l'axe des  $w$  en  $\delta$ . On a alors :

$$\mathcal{E}(w_0) = 2 \langle A | A \rangle \frac{\alpha \delta}{(\beta \gamma)^2 + (\alpha \delta)^2} \quad (X-28)$$

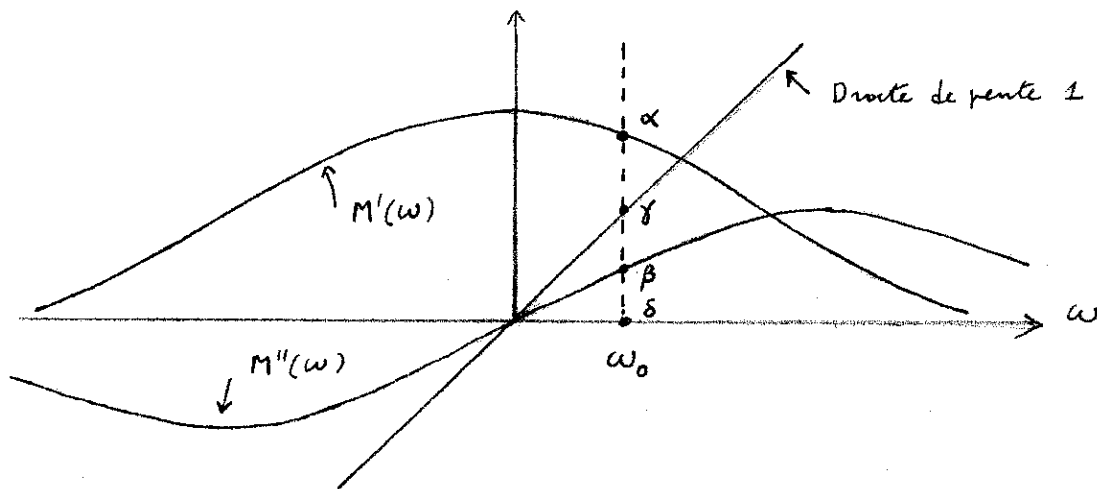


Figure 1

③ Moments  $\gamma_{2n}$  de la densité spectrale  $\mathcal{E}(w)$

- Pour caractériser la manière dont  $\mathcal{E}(w)$  tend vers 0 quand  $w \rightarrow \pm\infty$ , il est intéressant de calculer les moments de  $\mathcal{E}(w)$  qui, par suite de la parité de  $\mathcal{E}(w)$ , ne peuvent être que pairs. Posons

$$\gamma_{2n} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} w^{2n} \mathcal{E}(w) dw \quad (X-29)$$

- A partir de la relation (IX-34) entre  $\mathcal{E}(w)$  et  $\tilde{\mathcal{E}}(t)$ , on obtient alors :

$$\begin{aligned} \gamma_{2n} &= (-1)^n \frac{d^{2n}}{dt^{2n}} \tilde{\mathcal{E}}(t) \Big|_{t=0} = (-1)^n \frac{d^{2n}}{dt^{2n}} \langle A | e^{i\mathcal{L}t} | A \rangle \Big|_{t=0} \\ &= \langle (i\mathcal{L})^{2n} A | (i\mathcal{L})^{2n} A \rangle \end{aligned} \quad (X-30)$$

c.à-d comme  $i\mathcal{L}A = \dot{A}$ ,  $(i\mathcal{L})^2 A = \ddot{A}$ ,  $(i\mathcal{L})^3 A = \ddot{\dot{A}}$  ...

$$\gamma_0 = \langle A | A \rangle, \quad \gamma_2 = \langle \dot{A} | \dot{A} \rangle, \quad \gamma_4 = \langle \ddot{A} | \ddot{A} \rangle, \quad \gamma_6 = \langle \ddot{\dot{A}} | \ddot{\dot{A}} \rangle \dots \quad (X-31)$$

- En particulier, on obtient pour le comportement de  $\tilde{\mathcal{E}}(t)$  aux temps courts :

$$\tilde{\mathcal{E}}(t) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \gamma_{2n} \frac{t^{2n}}{(2n)!} = \langle A | A \rangle - \langle \dot{A} | \dot{A} \rangle \frac{t^2}{2!} + \langle \ddot{A} | \ddot{A} \rangle \frac{t^4}{4!} + \dots \quad (X-32)$$

④ Moments  $\mu_{2n}$  de la fonction mémoire - lien entre  $\mu_{2n}$  et  $\delta_{2n}$  X-6

- Le principe du calcul est le même. D'après la parité de  $M$  [voir la remarque au bas de la page X-4], seuls les moments pairs sont non nul

$$\mu_{2n} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \omega^{2n} M(\omega) d\omega \quad (X-33)$$

- On obtient alors d'après (IX-10) :

$$\mu_{2n} = (-1)^n \frac{d^{2n}}{dt^{2n}} \tilde{M}(t) \Big|_{t=0} = (-1)^n \langle A|A \rangle^{-1} \frac{d^{2n}}{dt^{2n}} \langle i\varrho|A \rangle e^{i\varrho t} \langle i\varrho|A \rangle \Big|_{t=0} \quad (X-34)$$

Comme d'après (X-21),  $\langle A|i\varrho|A \rangle = 0$ ,  $P|i\varrho|A \rangle \simeq |A \rangle \langle A|i\varrho|A \rangle = 0$  et on peut donc écrire  $\varrho|i\varrho|A \rangle = (P+\varrho)|i\varrho|A \rangle = |i\varrho|A \rangle$ , de sorte que (X-34) s'écrit finalement

$$\mu_{2n} = \frac{\langle A|i\varrho(i\varrho)^{2n}|A \rangle}{\langle A|A \rangle} = \frac{\langle \dot{A} | (\varrho\varrho)^{2n} | \dot{A} \rangle}{\langle A|A \rangle} \quad (X-35)$$

- Calcul des premiers moments  $\mu$

$$\boxed{\mu_0} \quad \mu_0 = \frac{\langle \dot{A} | \dot{A} \rangle}{\langle A|A \rangle} \quad (X-36)$$

$$\boxed{\mu_2} \quad \mu_2 = \langle \dot{A} | \varrho\varrho\varrho\varrho | \dot{A} \rangle / \langle A|A \rangle \quad (X-37)$$

Montrons que  $\varrho|\dot{A} \rangle = |\dot{A} \rangle$ . En effet,  $P|\dot{A} \rangle \simeq |A \rangle \langle A|\dot{A} \rangle = |A \rangle \langle A|i\varrho|A \rangle = 0$ . Donc :

$$\begin{aligned} \mu_2 &= \frac{1}{\langle A|A \rangle} \langle \dot{A} | \varrho(1 - \frac{|A \rangle \langle A|}{\langle A|A \rangle}) \varrho | \dot{A} \rangle \\ &= \frac{\langle \dot{A} | \ddot{A} \rangle}{\langle A|A \rangle} - \left( \frac{\langle \dot{A} | \dot{A} \rangle}{\langle A|A \rangle} \right)^2 \end{aligned} \quad (X-38)$$

$$\begin{aligned} \boxed{\mu_4} \quad \mu_4 &= \langle \dot{A} | \varrho\varrho\varrho\varrho | \dot{A} \rangle / \langle A|A \rangle \\ &= \langle \ddot{A} | \varrho\varrho\varrho\varrho | \ddot{A} \rangle / \langle A|A \rangle \\ &= \frac{1}{\langle A|A \rangle} \langle \ddot{A} | (1 - \frac{|A \rangle \langle A|}{\langle A|A \rangle}) \varrho(1 - \frac{|A \rangle \langle A|}{\langle A|A \rangle}) \varrho(1 - \frac{|A \rangle \langle A|}{\langle A|A \rangle}) | \ddot{A} \rangle \end{aligned} \quad (X-39)$$

Un calcul sans difficultés donne à partir de (X-39)

$$\mu_4 = \frac{\langle \ddot{A} | \ddot{A} \rangle}{\langle A|A \rangle} - 2 \frac{\langle \ddot{A} | \ddot{A} \rangle \langle \dot{A} | \dot{A} \rangle}{\langle A|A \rangle^2} + \left( \frac{\langle \dot{A} | \dot{A} \rangle}{\langle A|A \rangle} \right)^3 \quad (X-40)$$

- Comparaison entre les  $\mu$  et les  $\gamma$ . En utilisant (X-32), on obtient aisément

$$\begin{cases} \mu_0 = \frac{\gamma_2}{\gamma_0} \\ \mu_2 = \frac{\gamma_4}{\gamma_0} - \left( \frac{\gamma_2}{\gamma_0} \right)^2 \\ \mu_4 = \frac{\gamma_6}{\gamma_0} - \frac{2\gamma_2\gamma_4}{\gamma_0^2} + \left( \frac{\gamma_2}{\gamma_0} \right)^3 \end{cases} \quad (X-41)$$

Le moment  $\mu_{2n}$  est donc relié à tous les moments  $\gamma_{2p}$  avec  $0 \leq p \leq n+1$ .

⑤ Calcul des coefficients  $\Delta^2$  apparaissant dans le développement en fractions continues de  $C(w)$

- D'après (IX-42), (IX-46) et (IX-51)

$$|f_0\rangle = |A\rangle \tag{X-42}$$

$$|f_1\rangle = i\varrho \mathcal{L}|A\rangle = |\dot{A}\rangle \tag{X-43}$$

car, comme nous l'avons vu plus haut,  $\varrho|A\rangle = |\dot{A}\rangle$

$$|f_2\rangle = (\dot{c})^2(1-P_0-P_1)\mathcal{L}(1-P_0)\mathcal{L}|A\rangle$$

$$= (\dot{c})^2(1-P_0-P_1)\mathcal{L}^2|A\rangle$$

$$= \left(1 - \frac{|A\rangle\langle A|}{\langle A|A\rangle} - \frac{|\dot{A}\rangle\langle \dot{A}|}{\langle \dot{A}|\dot{A}\rangle}\right)|\ddot{A}\rangle$$

$$= |\ddot{A}\rangle - |A\rangle \frac{\langle A|\ddot{A}\rangle}{\langle A|A\rangle} \tag{X-44}$$

(car  $\langle \dot{A}|\ddot{A}\rangle = \dot{c}\langle \dot{A}|\mathcal{L}|A\rangle = 0$ )

- On déduit alors de (IX-57) et (IX-67)

$$\Delta_1^2 = \frac{\langle f_1|f_1\rangle}{\langle f_0|f_0\rangle} = \frac{\langle \dot{A}|\dot{A}\rangle}{\langle A|A\rangle} \tag{X-45}$$

$$\Delta_2^2 = \frac{\langle f_2|f_2\rangle}{\langle f_1|f_1\rangle} = \frac{\langle \ddot{A}|\ddot{A}\rangle - \frac{|\langle A|\ddot{A}\rangle|^2}{\langle A|A\rangle}}{\langle \dot{A}|\dot{A}\rangle}$$

$$= \frac{\langle \ddot{A}|\ddot{A}\rangle}{\langle \dot{A}|\dot{A}\rangle} - \frac{\langle A|\ddot{A}\rangle}{\langle A|A\rangle} \tag{X-46}$$

(car  $\langle A|\ddot{A}\rangle = \langle A|(\dot{c}\mathcal{L})^2 A\rangle = -\langle \dot{A}|\dot{A}\rangle$ )

Et ainsi de suite ...

- On peut enfin exprimer  $\Delta_1^2, \Delta_2^2, \dots$  en fonction des  $\mu$ .

En comparant (X-45), (X-46) avec (X-36), (X-38), on obtient en effet

$$\Delta_1^2 = \mu_0 \tag{X-47}$$

$$\Delta_2^2 = \frac{\mu_2}{\mu_0} \tag{X-48}$$

- Ces diverses formules nous seront utiles plus loin pour construire des "modèles" de fonctions mémoires.



pour un système en équilibre thermodynamique.

F- L'Approximation Markoffienne.

Supposons que l'ensemble  $\{A\}$  contienne toutes les variables lentes. Le sous-espace orthogonal à  $\{A\}$ , sur lequel projette  $\mathcal{P}$ , contient alors uniquement des variables rapides. En particulier, les forces de Langevin  $\{F\}$  qui évoluent en restant toujours dans le sous-espace orthogonal à  $\{A\}$ , sont des variables purement rapides. Donc les fonctions de mémoire  $\{M(t)\}$ , qui sont les fonctions de corrélation des forces de Langevin  $\{F\}$ , ont des temps de corrélation beaucoup plus courts que ceux des fonctions de corrélation  $\{\tilde{E}(t)\}$  des variables  $\{A\}$ .

Une séparation très nette entre les échelles de temps caractéristiques des évolutions de  $\tilde{E}(t)$  et  $M(t)$ , c-à-d encore entre les largeurs en fréquence des TF  $E(\omega)$  et  $M(\omega)$ , permet de simplifier considérablement les équations grâce à l'approximation markoffienne discutée dans ce §.

Nous discuterons ensuite des améliorations possibles à cette approximation ainsi que ses limites.

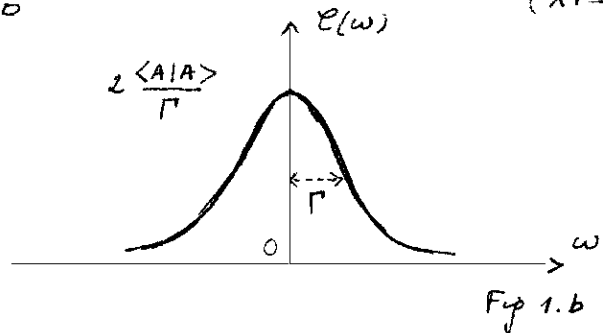
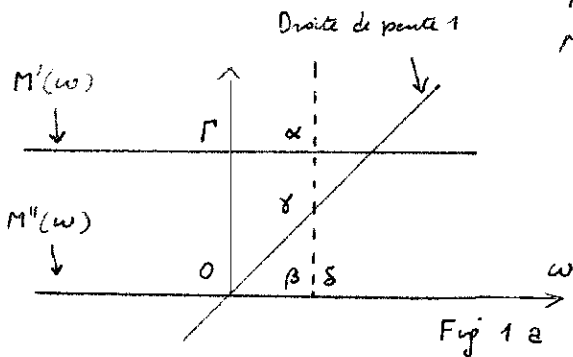
① Cas où il y a une seule variable lente A.

a) Discussion graphique.

- Considérons tout d'abord l'approximation revenant à considérer la mémoire comme infiniment courte, c-à-d  $M(t)$  comme une fonction  $\delta(t)$  infiniment étroite.  $M(\omega)$ , et par suite  $M'(\omega) = M(\omega)/2$  [voir remarque au bas de la page X-4], sont alors assimilés à des constantes indépendantes de  $\omega$ .  $M''(\omega)$  qui est relié à  $M'(\omega)$  par X-26 est alors nulle.

$$M'(\omega) \approx \Gamma \quad \text{indépendant de } \omega$$

$$M''(\omega) \approx 0 \quad (X1-1)$$



- La construction graphique introduite au § précédent donne alors pour  $E(\omega)$  une lorentzienne (fig 1. b), centrée en  $\omega = 0$ , de  $1/2$  largeur à  $1/2$  hauteur  $\Gamma$ , et de hauteur  $2\langle A|A \rangle / \Gamma$ . En effet la formule (X-28) donne dans ce cas

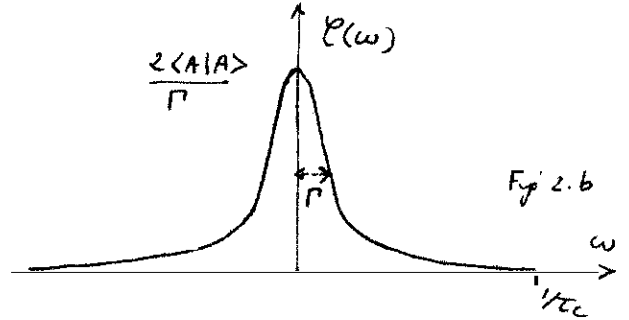
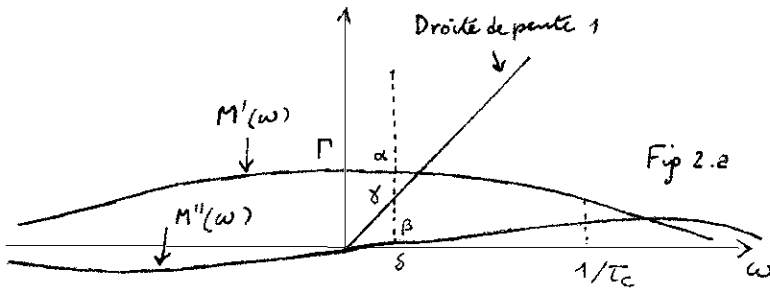
$$E(\omega) = 2\langle A|A \rangle \frac{\alpha\delta}{(\beta\delta)^2 + (\alpha\delta)^2} = 2\langle A|A \rangle \frac{\Gamma}{\omega^2 + \Gamma^2} \quad (X1-2)$$

- Evidemment l'assimilation de  $M'(\omega)$  à une constante est une approximation trop grossière puisqu'elle conduit à des moments tous infinis pour  $M(\omega)$ , en contradiction avec les résultats du § précédent. La construction de la figure 2 a cependant l'intérêt d'attirer l'attention sur

l'ordonnée à l'origine de  $M'(\omega)$ , qui donne la largeur de  $\mathcal{L}(\omega)$ , c.à.d. encore l'inverse du temps de corrélation de A.

- Prenons alors maintenant pour  $M'(\omega)$  une fonction plus réaliste, tendant vers 0 quand  $|\omega| \rightarrow \infty$ . La largeur en fréquence d'une telle fonction est l'inverse du temps de corrélation  $\tau_c$  de la force de Langmuir, alors que l'ordonnée à l'origine est, d'après ce que nous avons vu plus haut, l'inverse du temps de relaxation  $T$  de A.

Si donc il y a une séparation nette entre échelles de temps des variables lentes et rapides, c.à.d. si  $\tau_c \ll T$ , la largeur de la courbe  $M'(\omega)$  doit être beaucoup plus grande que sa hauteur.  $M'(\omega)$  doit donc être une courbe très "aplatisse".  $M''(\omega)$ , liée à  $M'(\omega)$  par la relation (X-26), a une forme de dispersion, les abscisses des maxima sont de l'ordre de  $1/\tau_c$ , leur hauteur de l'ordre de  $1/T$ . Donc la pente à l'origine de la courbe de dispersion est de l'ordre de  $\tau_c/T \ll 1$ .



La construction graphique de  $\mathcal{L}(\omega)$  conduit alors à une courbe qui, pour  $\omega \ll 1/\tau_c$ , coïncide pratiquement avec la Lorentzienne de la figure 1 b [hauteur  $2\langle A|A \rangle / \Gamma$  et  $1/2$  largeur  $\approx 1/2$  hauteur  $\Gamma$ ], mais qui, pour  $\omega \gg 1/\tau_c$ , tend vers 0 beaucoup plus vite qu'une Lorentzienne.

- En conclusion, si les échelles de temps des variables lente et rapides sont suffisamment séparées, et si on observe la variable lente avec une résolution en temps inférieure à  $\tau_c$ , on peut dire que la fonction de corrélation de la variable lente est une Lorentzienne.

b) Simplification des équations.

- Si, comme nous le supposons ici,  $\tilde{E}(t)$  varie beaucoup plus lentement que  $\tilde{M}(t)$ , on peut, dans l'équation fondamentale IX-12, remplacer  $\tilde{E}(t-\tau)$  par  $\tilde{E}(t)$  et sortir  $\tilde{E}(t)$  de l'intégrale dont on peut alors étendre la borne supérieure à  $+\infty$  si  $t$  est supérieur à la largeur  $\tau_c$  de  $\tilde{M}(t)$ .

$$-\int_0^t dt \tilde{E}(t-\tau) \tilde{M}(\tau) \approx -\tilde{E}(t) \int_0^{\infty} dt \tilde{M}(\tau) \quad (X1-3)$$

Notons d'ailleurs que, compte tenu de (IX-30) :

$$\int_0^{\infty} dt \tilde{M}(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt \tilde{M}(\tau) = M(0) \quad (X1-4)$$

- Dans l'espace des fréquences, l'approximation précédente revient à négliger, dans la formule fondamentale IX-36, la variation avec  $\omega$  de  $M(\omega)$  qui est beaucoup plus lente que celle de  $\mathcal{L}(\omega)$ . On remplace dans (IX-36)  $M(\omega)$  par  $M(0)$ , ce qui donne, compte tenu du fait que  $\Omega = 0$  lorsqu'il n'y a qu'une variable

$$C(\omega) \approx \frac{\langle A|A \rangle}{-i\omega + M(0)} \quad (X1-5)$$

Nous poserons désormais

$$M(0) = \Gamma \quad (X1-6)$$

- Si le produit scalaire choisi est (IX-4), l'évolution de la moyenne à 1 temps  $\langle A(t) \rangle$  devient, compte tenu de (X1-3, 4, 6) :

$$\frac{d}{dt} \langle A(t) \rangle = -\Gamma \langle A(t) \rangle \quad (X1-7)$$

$\Gamma$  est donc un temps de relaxation. D'après (X1-4) et (IX-10)

$$\Gamma = \int_0^\infty \tilde{M}(\tau) d\tau = (\langle A|A \rangle)^{-1} \int_0^\infty d\tau \langle F(0)|F(\tau) \rangle \quad (X1-8)$$

En utilisant l'expression (IX-28) de  $\langle A|A \rangle$  pour le produit scalaire choisi, on obtient

$$\Gamma = \chi^{-1} L \quad (X1-9)$$

où  $\chi = \langle A|A \rangle$  est une susceptibilité statique et

$$L = \frac{1}{kT} \int_0^\infty d\tau \langle F(0)|F(\tau) \rangle \quad (X1-10)$$

est appelé coefficient cinétique ou coefficient d'Onsager. La relation (X1-10) est appelée relation de Green-Kubo.

## ② Cas où il y a plusieurs variables lentes

a) Discussion graphique simple montrant que les densités spectrales des variables lentes ne sont plus forcément lorentziennes

- Supposons qu'on veuille introduire le projecteur sur l'ensemble des variables lentes  $\{A_1, A_2, \dots, A_r\}$ , on ait projeté uniquement sur l'une d'entre elles,  $A_1$ , par exemple. Tous les calculs exposés plus haut demeurent valables, en particulier la formule (X-27) sur laquelle est basé la construction graphique de la densité spectrale  $E_{11}(\omega)$  de la fonction d'autocorrélation de  $A_1$ . Reprenons alors cette construction graphique et voyons comment les résultats du § précédent risquent d'être modifiés.

- Le point important est que le sous-espace orthogonal à  $A_1$  ne contient plus uniquement des variables rapides puisqu'il y a d'autres variables lentes que  $A_1$ . En particulier, la fonction  $M'(\omega)$  n'est plus forcément une fonction "aplatisée" comme c'était le cas dans le § précédent (voir fig 2-2), mais peut présenter des structures étroites (hauteurs plus grande que largeur) dues à la manifestation des variables lentes autres que  $A_1$  dans l'opérateur d'évolution  $e^{i\rho\mathcal{L}t}$ .

- Montrons alors que, même si  $M'(\omega)$  a une forme simple, on ne peut pas écarter à priori la possibilité de formes plus compliquées pour  $E(\omega)$ . Supposons par exemple que  $M'(\omega)$  ait la forme d'une courbe d'absorption étroite (fig 3-2).  $M''(\omega)$  a alors la forme d'une courbe de dispersion étroite (pente à l'origine  $> 1$ ) et la droite de pente 1 coupe cette courbe de dispersion en 2 points C et D.

Comme  $\beta\gamma$  s'annule en ces 2 points et que  $(\beta\gamma)^2$  figure au dénominateur de l'expression X-28 donnant  $\mathcal{L}(\omega)$ , on voit que  $\mathcal{L}(\omega)$  est alors une courbe à 3 maxima, l'un en 0 et les 2 autres au voisinage des abscisses des points C et D

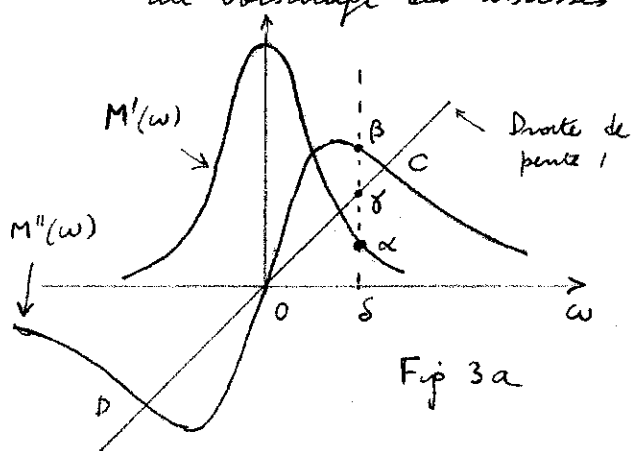


Fig 3a

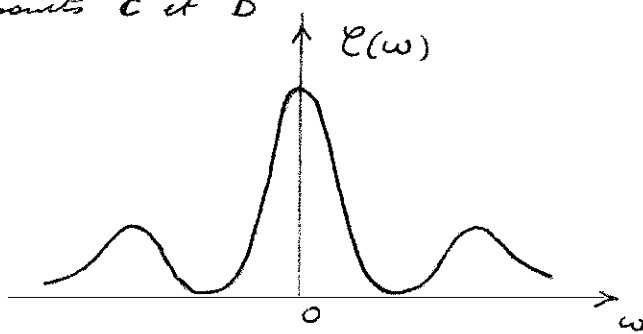


Fig 3b

En conclusion, dès qu'il y a plus d'une variable lente, les densités spectrales des fonctions d'autocorrélation des variables lentes peuvent avoir une forme plus complexe que celle d'une simple lorentzienne, même à la limite Markoffienne.

b) Simplification des équations grâce à l'approximation Markoffienne.

- La discussion précédente montre que, pour pouvoir introduire simplement les approximations correspondant à l'existence de 2 échelles de temps bien distinctes dans le problème, il faut absolument projeter sur l'ensemble de toutes les variables lentes, de manière à ce qu'il ne reste dans la fonction de mémoire  $\tilde{M}_{AA}(t)$  que des constantes de temps courtes. On peut alors valablement assimiler à 0 la largeur temporelle  $L_{\tilde{M}_{AA}(t)}$ , on ce qui revient au même, négliger la variation avec  $\omega$  de  $\tilde{M}_{AA}(\omega)$ .
- Toutes les formules établies plus haut dans le cas d'une seule variable se généralisent aisément à condition de remplacer les nombres  $M(t)$ ,  $M(0)$ ,  $\Gamma$  ... par des matrices  $r \times r$ .
- Par exemple, si le produit scalaire choisi est (IX-4), on obtient pour l'évolution des valeurs moyennes à 1 temps

$$\frac{d}{dt} \langle A_i(t) \rangle = \sum_{e=1}^r \langle A_e(t) \rangle (i \Omega_{ei} - \Gamma_{ei}) \quad (XI-11)$$

où les fréquences  $\Omega_{ei}$  (qui ne sont plus nécessairement nulles comme dans le cas à 1 variable) sont données par

$$\Omega_{ei} = \beta \sum_{k=1}^r (\chi^{-1})_{ek} \langle A_k | \mathcal{L} | A_i \rangle \quad (XI-12)$$

la matrice  $\chi^{-1}$  étant l'inverse de la matrice  $\chi$  des susceptibilités

$$\chi_{ij} = \beta \langle A_i | A_j \rangle \quad (XI-13)$$

et où les temps de relaxation  $\Gamma_{ei}$  valent

$$\Gamma_{ei} = \sum_k (\chi^{-1})_{ek} L_{ki} \quad (XI-14)$$

le coefficient cinétique  $L_{ki}$  étant donné par la relation de Green-Kubo

$$L_{ki} = \frac{1}{kT} \int_0^{\infty} dt \langle F_k(0) | F_i(t) \rangle \quad (X1-15) \quad \boxed{X1-5}$$

- Avec le produit scalaire (IX-5), on obtient pour les fonctions de corrélation symétriques.

$$\frac{d}{dt} \tilde{E}_{ji}(t) = \sum_{e=1}^r \tilde{E}_{je}(t) [i\Omega_{ei} - \Gamma_{ei}] \quad (X1-16)$$

où 
$$\Omega_{ei} = \sum_k (\sigma^{-1})_{ek} \langle A_k | \mathcal{L} | A_i \rangle \quad (X1-17)$$

$$(\sigma)_{ek} = \langle A_e | A_k \rangle \quad (X1-18)$$

$$\Gamma_{ei} = \sum_k (\sigma^{-1})_{ek} \int_0^{\infty} dt \langle F_k(0) | F_i(t) \rangle \quad (X1-19)$$

- Montrons enfin comment on peut calculer aisément les densités spectrales associées aux variables lentes : à partir de l'équation (IX-36) on s'en remplace la matrice  $M_{AA}(\omega)$  par  $M_{AA}(0) = \Gamma$ . Cette équation s'écrit alors, si l'on explicite les éléments de matrice.

$$\sum_{e=1}^r C_{ie}(\omega) [-i\omega \delta_{ej} - i\Omega_{ej} + \Gamma_{ej}] = \langle A_i | A_j \rangle \quad (X1-20)$$

On obtient ainsi un système de  $r$  équations linéaires avec second membre que l'on peut résoudre aisément pour obtenir chaque  $C_{ij}(\omega)$ .

Supposons par exemple qu'il y ait 3 variables lentes  $A_1, A_2, A_3$  et que le signal expérimental soit proportionnel à  $E_{11}(\omega) = 2 \operatorname{Re} C_{11}(\omega)$

On obtient alors en résolvant (X1-20) pour  $C_{11}$  un quotient de 2 déterminants (3x3) dont il faut prendre la partie réelle pour avoir  $E_{11}(\omega)$

$$E_{11}(\omega) = 2 \operatorname{Re} \frac{\operatorname{Det} \begin{pmatrix} \langle A_1 | A_1 \rangle & -i\Omega_{12} + \Gamma_{12} & -i\Omega_{13} + \Gamma_{13} \\ \langle A_1 | A_2 \rangle & -i\omega - i\Omega_{22} + \Gamma_{22} & -i\Omega_{23} + \Gamma_{23} \\ \langle A_1 | A_3 \rangle & -i\Omega_{32} + \Gamma_{32} & -i\omega - i\Omega_{33} + \Gamma_{33} \end{pmatrix}}{\operatorname{Det} \begin{pmatrix} -i\omega - i\Omega_{11} + \Gamma_{11} & -i\Omega_{12} + \Gamma_{12} & -i\Omega_{13} + \Gamma_{13} \\ -i\Omega_{21} + \Gamma_{21} & -i\omega - i\Omega_{22} + \Gamma_{22} & -i\Omega_{23} + \Gamma_{23} \\ -i\Omega_{31} + \Gamma_{31} & -i\Omega_{32} + \Gamma_{32} & -i\omega - i\Omega_{33} + \Gamma_{33} \end{pmatrix}} \quad (X1-21)$$

Ce résultat se généralise aisément à un nombre quelconque  $r$  de variables lentes.

Quand il y a  $r$  variables lentes, la densité spectrale d'une variable lente est, à l'approximation scalaire, la partie réelle du quotient d'un polynôme de degré  $r-1$  en  $\omega$  par un polynôme de degré  $r$ . Le caractère non lorentzien d'un tel spectre pour  $r > 1$  apparaît clairement.

① Idee générale

- Pour simplifier la discussion, on se limitera dans ce § au cas où il n'y a qu'une seule variable lente  $A$ , par exemple la vitesse  $v$  d'une particule Brownienne.
- Plutôt que de remplacer dans l'équation fondamentale (IX-36)  $M(\omega)$  par une constante  $\Gamma = M(0)$ , on essaie de "modéliser" la fonction de mémoire  $M(\omega)$  sous forme d'une fonction simple de  $\omega$  dépendant d'un certain nombre de paramètres.
- Quelle forme analytique choisir pour  $M(\omega)$ ?

On peut se laisser guider par des arguments de simplicité (choisir par exemple une Lorentzienne ou une Gaussienne) ou par le développement en fractions continues de  $C(\omega)$  [voir § C4 plus haut], trouvant après un certain nombre d'itérations.

- Comment choisir les paramètres figurant dans la fonction choisie pour modéliser  $M(\omega)$ ?

On essaie d'utiliser au maximum les informations exactes qu'on a sur le système.

(i) Pour  $\omega$  petit.

La T.F.L. de la force de friction  $-\int_0^t dt \langle A(t-t) \rangle M(t)$  s'écrit  $-M(\omega) \langle A(\omega) \rangle$ . Pour  $\omega \rightarrow 0$ , c-à-d pour des phénomènes variant très lentement [par exemple, régime stationnaire atteint par la vitesse de la particule Brownienne après application d'une force extérieure faible branchée très lentement], cette T.F.L. doit s'écrire  $-\Gamma \langle A \rangle$  où  $\Gamma$  est le coefficient de friction statique. Donc la valeur en  $\omega=0$  de  $M(\omega)$  est fixée.

$$M(0) = \Gamma \text{ coef. de friction statique} \quad (XI-22)$$

(ii) Pour  $\omega$  grand

On essaie de choisir les paramètres figurant dans  $M(\omega)$  de manière à simuler un temps de collisions ou à reproduire un certain nombre de moments de la fonction de corrélation  $C(\omega)$ , notamment ceux qui peuvent être reliés grâce aux règles de somme à d'autres paramètres susceptibles d'être mesurés.

- On obtient ainsi une approximation de la fonction de corrélation essayant de reproduire le comportement du système, à la fois aux temps longs, comme dans l'approximation Markoffienne, mais également dans une certaine mesure aux temps courts. Dans le cas de l'hydrodynamique, une telle description améliorant celle de l'approximation markoffienne, porte le nom d'"hydrodynamique généralisée".

② Premier exemple : Choix d'une fonction simple pour  $M(\omega)$

a) Assimilation de la fonction de mémoire à une exponentielle décroissante

- On prend pour  $\tilde{M}(t)$ :

$$\tilde{M}(t) = \tilde{M}(0) e^{-|t|/\tau_0} \quad (XI-23)$$

Le paramètre  $\tau_0$  est physiquement un "temps de mémoire", ou encore un "temps de corrélation de la force de Langevin", ou encore un "temps de collision".

- De XI-23 on déduit :

$$M(\omega) = \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \tilde{M}(t) = \tilde{M}(0) \frac{1}{\frac{1}{\tau_0} - i\omega} \quad (X1-24)$$

En identifiant  $M(0) \sim \Gamma$  (voir XI-22), on obtient )

$$M(0) = \tau_0 \tilde{M}(0) = \Gamma \quad (X1-25)$$

ce qui donne finalement :

$$M(\omega) = \frac{\Gamma}{1 - i\omega\tau_0} \quad (X1-26)$$

En résumé, la fonction de mémoire choisie dépend de 2 paramètres : le coefficient de friction statique  $\Gamma$  et le temps de corrélation de la force de Langevin  $\tau_0$ .

b) Discussion physique.

- La T.F.L.  $R(\omega)$  de la force de friction (on prend  $A = v$ ),

$$\tilde{R}(t) = - \int_0^t dt \langle v(t-t) \rangle \tilde{M}(t) \quad (X1-27)$$

s'écrit

$$R(\omega) = - M(\omega) \langle v(\omega) \rangle \quad (X1-28)$$

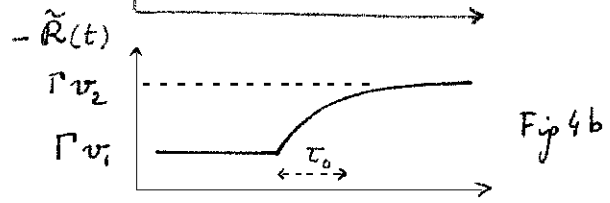
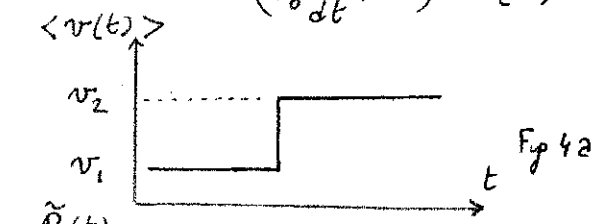
On voit que la friction est en opposition de phase avec  $\langle v \rangle$  aux fréquences basses [ Pour  $\omega \ll 1/\tau_0$ , on a, d'après XI-26,  $M(\omega) = \Gamma$  ]. la friction est alors dissipative. Par contre, pour les hautes fréquences ( $\omega \gg 1/\tau_0$ ) la friction devient réactive car elle est en quadrature avec  $\langle v \rangle$ .

- En reportant (XI-26) dans (XI-28), on obtient :

$$(1 - i\omega\tau_0) R(\omega) = - \Gamma \langle v(\omega) \rangle \quad (X1-29)$$

ce qui, par T.F., permet d'obtenir l'équation différentielle suivante reliant la friction  $\tilde{R}(t)$  à la vitesse moyenne  $\langle v(t) \rangle$

$$\left(\tau_0 \frac{d}{dt} + 1\right) \tilde{R}(t) = - \Gamma \langle v(t) \rangle \quad (X1-30)$$



A partir de cette équation, on montre aisément que si  $\langle v(t) \rangle$  change brusquement de  $v_1$  à  $v_2$  (Fig 4a)  $\tilde{R}(t)$  ne suit pas instantanément, mais passe de  $-\Gamma v_1$  à  $-\Gamma v_2$  avec une constante de temps  $\tau_0$ .

Une telle équation rappelle beaucoup l'équation phénoménologique de Drude Maxwell pour l'étude de la conductivité.

c) Utilisation des règles de somme - Moments

-  $\tilde{M}(t=0)$  coïncide avec le moment d'ordre 0,  $\mu_0$ , de  $M(\omega)$  :

$$\tilde{M}(0) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega M(\omega) = \mu_0 \quad (X1-31)$$

Or d'après (X-36) (on prend  $A = v$  et on passe à la limite classique où les diverses fonctions de corrélation coïncident) :

$$M_0 = \frac{\langle A|A \rangle}{\langle A|A \rangle} = \frac{\overline{\dot{v}^2}}{\overline{v^2}} \quad (XI-32)$$

On obtient alors à partir de (XI-25) la relation suivante entre  $\tau_0$  et  $\Gamma$

$$\tau_0 \frac{\overline{\dot{v}^2}}{\overline{v^2}} = \Gamma \quad (XI-33)$$

- les règles de somme (VII-6) et (VII-19) donnent

$$\overline{v^2} = kT/m \quad (XI-34)$$

$$\overline{\dot{v}^2} = \overline{\ddot{x}^2} = kT\omega_{\infty}^2/m \quad (XI-35)$$

avec

$$\omega_{\infty}^2 = \frac{n}{3m} \int d^3\rho g(\rho) \Delta U(\rho) \quad (XI-36)$$

où  $g(\rho)$  et  $U(\rho)$  sont respectivement la fonction de corrélation spatiale statique et le potentiel d'interaction entre la particule Brownienne et les molécules du fluide dont le nombre par unité de volume est  $n$ .

Supposons que l'on puisse déterminer  $g(\rho)$  et  $U(\rho)$  par d'autres méthodes et que par suite on connaisse  $\omega_{\infty}^2$ . On peut alors exprimer  $\tau_0$  en fonction de  $\Gamma$  et  $\omega_{\infty}^2$

$$\tau_0 = \Gamma / \omega_{\infty}^2 \quad (XI-37)$$

ce qui donne pour  $M(\omega)$  d'après (XI-26)

$$M(\omega) = \frac{\Gamma \omega_{\infty}^2}{\omega_{\infty}^2 - i\omega\Gamma} \quad (XI-38)$$

et par suite pour la densité spectrale  $\mathcal{E}(\omega)$  [comme  $\langle A|A \rangle = \overline{v^2} = \frac{kT}{m}$ ]

$$\mathcal{E}(\omega) = 2 \operatorname{Re} \frac{\langle A|A \rangle}{-i\omega + M(\omega)} = \frac{2kT}{m} \frac{\Gamma}{\omega^2 + \Gamma^2 \left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_{\infty}^2}\right)^2} \quad (XI-39)$$

Alors que l'approximation markoffienne donne une lorentzienne de largeur  $\Gamma$ , on voit que la fonction de mémoire (XI-23) donne une densité spectrale décroissant comme  $1/\omega^4$  pour  $\omega \rightarrow \infty$ .

$\mathcal{E}(\omega)$  a donc 2 moments non divergents,  $\gamma_0$  et  $\gamma_2$ , alors qu'à l'approximation markoffienne, seul  $\gamma_0$  ne diverge pas.

Notons qu'en choisissant pour fonction de mémoire une gaussienne au lieu d'une lorentzienne, on aurait alors une densité spectrale  $\mathcal{E}(\omega)$  ayant tous ses moments finis. Mais toutes les règles de somme ne sont plus alors forcément respectées.

③ Deuxième exemple : Utilisation du développement en fractions

continues.

a) Développement tronqué après une itération.

En tronquant (IX-65) après une seule itération on obtient (en supposant toujours  $A = v$  et en utilisant  $\Omega = 0$ )

$$C(\omega) = \frac{\overline{v^2}}{-i\omega + \frac{1}{-i\omega + \alpha}} \quad (XI-40)$$

Le dernier terme du dénominateur de (IX-36) n'est autre que  $M(\omega)$ . La constante  $\alpha$  est déterminée en écrivant que  $M(0) = \Gamma$ . Enfin,



en utilisant l'expression (X-47) de  $\Delta_1^2$  et les équations (X1-32, 34, 35) on obtient

$$M(\omega) = \frac{\Gamma \omega_\infty^2}{\omega_\infty^2 - i\omega\Gamma} \quad (\text{X1-41})$$

On retrouve l'expression utilisée au § précédent pour  $M(\omega)$ . Un tel résultat a l'intérêt de montrer que le choix d'une fonction de mémoire exponentielle n'est pas purement arbitraire mais peut être justifié à partir du développement en fractions continues.

### b) Développement tronqué après 2 itérations.

- On obtient alors pour  $M(\omega)$

$$M(\omega) = \frac{\Delta_1^2}{-i\omega + \frac{\Delta_2^2}{-i\omega + \alpha}} \quad (\text{X1-42})$$

- le paramètre  $\alpha$  s'obtient en écrivant que  $M(0) = \Gamma$

$$\alpha = \Gamma \frac{\Delta_2^2}{\Delta_1^2} \quad (\text{X1-43})$$

- les paramètres  $\Delta_1^2$  et  $\Delta_2^2$  sont donnés par (X-45) et (X-46)

$$\Delta_1^2 = \frac{\overline{\dot{v}^2}}{v^2} = \frac{\overline{\ddot{x}^2}}{\ddot{x}^2} = \omega_\infty^2 \quad (\text{X1-44})$$

$$\Delta_2^2 = \frac{\overline{\ddot{v}^2}}{\dot{v}^2} - \frac{\overline{\dot{v}^2}}{v^2} = \omega'_{\infty}{}^2 \quad (\text{X1-45})$$

- Il y a donc maintenant 3 paramètres, le coefficient de friction statique,  $\omega_\infty^2$  qui peut être calculé à partir de (X1-36) et  $\omega'_{\infty}{}^2$  qui nécessiterait de faire intervenir la règle de somme suivante.

- L'expression de  $\mathcal{L}(\omega)$  à laquelle conduit (X1-42) décroît comme  $1/\omega^6$  pour  $\omega \rightarrow \infty$  et a 3 moments non divergents  $\delta_0, \delta_2, \delta_4$ .

On verrait de même, par un calcul analogue à celui du § précédent, que le comportement de la force de friction lorsque  $\langle v \rangle$  varie brusquement de  $v_1$  à  $v_2$  est encore plus "arrondi" que celui de la figure 4b.

A. Force de Langevin et force instantanée.

- La théorie de Mori permet de reprendre sur des bases plus solides la discussion de la page (II-10) relative à la comparaison entre force de Langevin et force instantanée.

On se limitera dans ce § à une seule variable  $A = A^+$

- Force <sup>(totale)</sup> à  $t=0$

$$|F(0)\rangle = |\dot{A}\rangle = i\mathcal{L}|A\rangle \quad (XII-1)$$

Comme  $\langle A|\mathcal{L}|A\rangle = 0$ ,  $P\mathcal{L}|A\rangle = 0$  et  $i\mathcal{L}|A\rangle = i\mathcal{P}\mathcal{L}|A\rangle$

Donc à  $t=0$ , la force de Langevin  <sup>$i\mathcal{P}\mathcal{L}A$</sup>  et la force totale  $i\mathcal{L}A$  coïncident.

- Fonctions de corrélation de la force de Langevin (on suppose pour simplifier  $\langle A|A\rangle = 1$ )

$$\tilde{M}(t) = \langle i\mathcal{P}\mathcal{L}A | e^{i\mathcal{P}\mathcal{L}\mathcal{P}t} | i\mathcal{P}\mathcal{L}A \rangle = \langle A | \mathcal{L} e^{i\mathcal{P}\mathcal{L}\mathcal{P}t} \mathcal{L} | A \rangle \quad (XII-2)$$

(on a utilisé le fait que  $i\mathcal{L}A = i\mathcal{P}\mathcal{L}A$ ). Soit  $M(\omega)$  la transformée de Fourier-Laplace de  $\tilde{M}(t)$ . On a

$$M(\omega) = \langle A | \mathcal{L} \frac{i}{\omega + \mathcal{P}\mathcal{L}} \mathcal{L} | A \rangle \quad (XII-3)$$

- Fonctions de corrélation de la force totale

$$\tilde{\Phi}(t) = \langle i\mathcal{L}A | e^{i\mathcal{L}t} | i\mathcal{L}A \rangle \quad (XII-4)$$

On utilise maintenant l'opérateur d'évolution global  $e^{i\mathcal{L}t}$  et non l'opérateur "réduit" au sous-espace rapide  $e^{i\mathcal{P}\mathcal{L}\mathcal{P}t}$

Si  $\phi(\omega)$  est la T.F.L. de  $\tilde{\Phi}(t)$

$$\phi(\omega) = \langle A | \mathcal{L} \frac{i}{\omega + \mathcal{L}} \mathcal{L} | A \rangle \quad (XII-5)$$

- Relations entre  $\phi(\omega)$  et  $M(\omega)$

Partons de l'identité opératoirelle

$$\frac{1}{\omega + \mathcal{P}\mathcal{L}} - \frac{1}{\omega + \mathcal{L}} = \frac{1}{\omega + \mathcal{L}} \underbrace{(\omega + \mathcal{L} - \omega - \mathcal{P}\mathcal{L})}_{\mathcal{P}\mathcal{L}} \frac{1}{\omega + \mathcal{P}\mathcal{L}} \quad (XII-6)$$

En prenant les éléments de matrice des 2 membres de (XII-6) entre  $\langle A|\mathcal{L}$  et  $\mathcal{L}|A\rangle$ , on obtient complètement de (XII-3) et (XII-5):

$$-iM(\omega) + i\phi(\omega) = \langle A | \mathcal{L} \frac{1}{\omega + \mathcal{L}} | A \rangle \underbrace{\langle A | \mathcal{L} \frac{1}{\omega + \mathcal{P}\mathcal{L}} \mathcal{L} | A \rangle}_{-iM(\omega)} \quad (XII-7)$$

Or,

$$\begin{aligned} \langle A | \mathcal{L} \frac{1}{\omega + \mathcal{L}} | A \rangle &= \frac{1}{\omega} \langle A | \mathcal{L} \frac{1}{\omega + \mathcal{L}} \omega + \mathcal{L} - \mathcal{L} | A \rangle \\ &= \frac{1}{\omega} \langle A | \mathcal{L} | A \rangle - \frac{1}{\omega} \langle A | \mathcal{L} \frac{1}{\omega + \mathcal{L}} \mathcal{L} | A \rangle \\ &= 0 + \frac{i}{\omega} \phi(\omega) \end{aligned} \quad (XII-8)$$

On en déduit finalement

$$-M(\omega) + \phi(\omega) = -\frac{i}{\omega} \phi(\omega) M(\omega) \tag{XII-9}$$

d'où l'on tire, soit  $M(\omega)$  en fonction de  $\phi(\omega)$

$$M(\omega) = \frac{\phi(\omega)}{1 - \frac{i}{\omega} \phi(\omega)} \tag{XII-10}$$

soit  $\phi(\omega)$  en fonction de  $M(\omega)$

$$\phi(\omega) = \frac{M(\omega)}{1 + \frac{i}{\omega} M(\omega)} \tag{XII-11}$$

La formule (XII-10) est souvent utilisée pour remplacer  $M(\omega)$  en fonction de  $\phi(\omega)$  car est la fonction de corrélation d'une maille ferre.

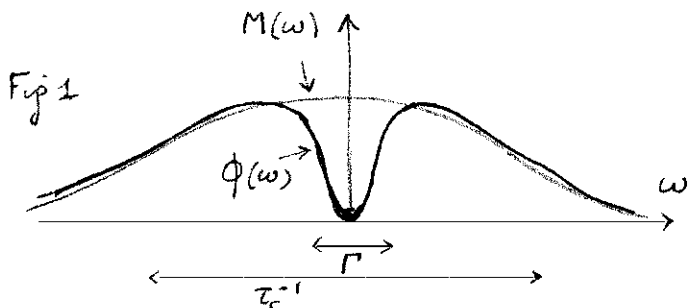
- Allure de  $\phi(\omega)$

Pour  $\omega \ll \Gamma(0) = \Gamma$ , le dénominateur de (XII-11) est très grand

Donc  $\omega \ll \Gamma \rightarrow \phi(\omega) \approx 0$  (XII-12)

Par contre, pour  $\omega \gg \Gamma(0) = \Gamma$ , le dénominateur de (XII-11) est pratiquement égal à 1

Donc  $\omega \gg \Gamma \rightarrow \phi(\omega) \approx M(\omega)$  (XII-13)



On en déduit l'allure générale de  $\phi(\omega)$  comparé à celle de  $M(\omega)$  [Fig. 1]

2 constantes de temps apparaissent donc dans  $\tilde{\phi}(t)$  : une constante de temps courte  $\tau_c$  (inverse de la largeur de  $M(\omega)$ ) et une constante de

temps longue, de l'ordre de  $\Gamma^{-1}$  (inverse de la largeur du "trou" apparaissant sur la figure 1 au voisinage de  $\omega = 0$ ), provenant de la force de friction qui intervient dans la force totale.

L'annulation de  $\phi(\omega)$  en  $\omega = 0$  traduit le fait que l'intégrale de  $\tilde{\phi}(t)$  est nulle [voir discussion de la page II-10].

B- Exemple important de variable lente : grandeurs obéissant à une loi de conservation.

① Exemple simple de loi de conservation

- Soit une grandeur physique dépendant du point  $\vec{r}$ , par exemple une densité de magnétisation  $M(\vec{r})$  associée à des densités  $n_{\pm}(\vec{r})$  de spins  $1/2$  dans l'état + ou -, de moment magnétique individuel  $\mu$

$$M(\vec{r}) = \mu [n_+(\vec{r}) - n_-(\vec{r})] \tag{XII-14}$$

- On suppose que cette grandeur physique obéit à une loi de conservation : son intégrale sur  $\vec{r}$  est constante

$$\int d^3r M(\vec{r}) = \text{cte} \quad (\text{XII-15})$$

Par exemple, les particules portant les spins interagissent par des forces indépendantes des spins, de sorte que le spin total est une constante du mouvement.

- A la loi de conservation globale (XII-15) correspond une loi de conservation locale

$$\frac{d}{dt} M(\vec{r}, t) + \vec{\nabla} \cdot \vec{J}(\vec{r}, t) = 0 \quad (\text{XII-16})$$

où  $\vec{J}(\vec{r}, t)$  est le courant de magnétisation (que l'on peut exprimer en fonction de la position et de la vitesse des diverses particules)

### ② Pourquoi une grandeur conservée varie-t-elle lentement ?

- Introduisons les transformées de Fourier spatiales de  $M$  et  $\vec{J}$

$$M(\vec{k}, t) = \int d^3r e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} M(\vec{r}, t) \quad (\text{XII-17})$$

$$\vec{J}(\vec{k}, t) = \int d^3r e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \vec{J}(\vec{r}, t) \quad (\text{XII-18})$$

L'équation de continuité (XII-16) devient

$$\frac{d}{dt} M(\vec{k}, t) = i\vec{k} \cdot \vec{J}(\vec{k}, t) \quad (\text{XII-19})$$

- On voit alors immédiatement que si  $\vec{k} \rightarrow 0$ ,  $\frac{d}{dt} M(\vec{k}, t) \rightarrow 0$ . Les composantes de Fourier spatiales de grande longueur d'onde d'une variable conservée sont donc des variables lentes.

Interprétation physique : soit une fluctuation de  $\langle M(\vec{r}, t) \rangle$  de longueur d'onde  $\lambda$ . Les particules portant les spins doivent diffuser sur une longueur  $\lambda$  pour faire disparaître cette fluctuation. Plus  $\lambda$  est grand, plus le "temps de relaxation" est long.

### ③ Modèle hydrodynamique

- Pour des phénomènes variant lentement dans le temps et dans l'espace, il est possible d'adopter un point de vue hydrodynamique

Dans le cas de l'exemple précédent on introduit une nouvelle équation phénoménologique (équation constitutive) reliant les valeurs moyennes  $\langle M \rangle$  et  $\langle \vec{J} \rangle$  de  $M$  et  $\vec{J}$  :

$$\langle \vec{J}(\vec{r}, t) \rangle = -D \vec{\nabla} \langle M(\vec{r}, t) \rangle \quad (\text{XII-20})$$

Cette équation, où  $D$  est un coefficient de diffusion, exprime que le courant de magnétisation est associé à une diffusion des particules des régions de  $\langle M \rangle$  élevé vers les régions de  $\langle M \rangle$  faible.

L'équation (XII-20) jointe, pour le modèle hydrodynamique

un rôle tout à fait analogue à l'équation

$$\frac{d}{dt} \langle v(t) \rangle = -\Gamma \langle v(t) \rangle \quad (XII-21)$$

pour le modèle de Langevin du mouvement Brownien

- En portant (XII-20) dans l'équation de conservation (XII-16), on obtient l'équation de diffusion

$$\frac{d}{dt} \langle M(\vec{r}, t) \rangle = D \Delta \langle M(\vec{r}, t) \rangle \quad (XII-22)$$

qui, dans l'espace des  $\vec{k}$ , s'écrit

$$\frac{d}{dt} \langle M(\vec{k}, t) \rangle = -D k^2 \langle M(\vec{k}, t) \rangle \quad (XII-23)$$

$\langle M(\vec{k}, t) \rangle$  s'amortit donc avec une constante de temps

$$\tau(k) = \frac{1}{D k^2} \quad (XII-24)$$

qui tend vers l'infini quand  $k \rightarrow 0$ . On retrouve bien l'interprétation physique donnée plus haut. Pour faire disparaître la fluctuation  $k$ , les particules doivent diffuser sur une longueur  $\lambda = 1/k$ , ce qui exige un temps  $\tau$  tel que  $D \tau = \lambda^2 = 1/k^2$

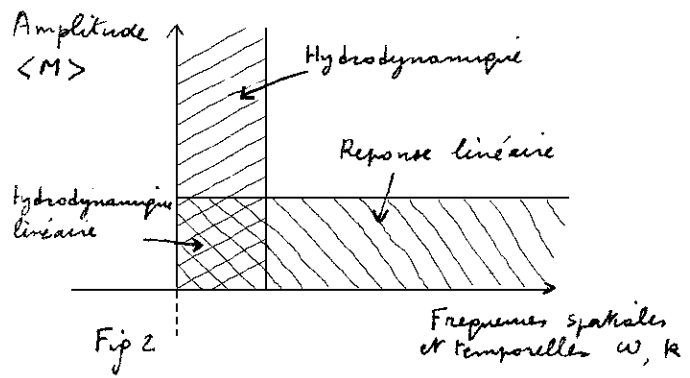
- Introduisons enfin la T.F.L.  $\langle M(\vec{k}, \omega) \rangle$  de  $\langle M(\vec{k}, t) \rangle$  (que nous noterons désormais  $\langle \tilde{M}(\vec{k}, t) \rangle$ ):

$$\langle M(\vec{k}, \omega) \rangle = \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \langle \tilde{M}(\vec{k}, t) \rangle \quad (XII-25)$$

De (XII-23) on déduit

$$\langle M(\vec{k}, \omega) \rangle = \frac{\langle \tilde{M}(\vec{k}, 0) \rangle}{-i\omega + D k^2} \quad (XII-26)$$

### ④ Lien entre réponse linéaire et hydrodynamique



- L'hydrodynamique est valable pour  $k$  et  $\omega$  petits (Fig 2), alors que la théorie de la réponse linéaire suppose des amplitudes  $\langle M \rangle$  faibles. Les 2 théories ont une "intersection" correspondant à l'hydrodynamique linéaire

- En confrontant les prévisions de l'hydrodynamique XII-26, valables pour  $k, \omega \rightarrow 0$  à celles de la réponse linéaire, on

doit pouvoir obtenir des relations (relations de Kubo) entre les paramètres hydrodynamiques tels que le coefficient de diffusion  $D$ , et les fonctions de corrélation dans l'équilibre thermodynamique qui apparaissent dans la théorie de la réponse linéaire.

## ⑤ Exemple de relations de Kubo

- Pour calculer les prévisions de la théorie de la réponse linéaire concernant  $\langle M(\vec{k}, \omega) \rangle$ , supposons que l'on applique un champ magnétique perturbateur de vecteur d'onde  $\vec{k}$

$$B(\vec{r}, t) = b(t) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (\text{XII-27})$$

où  $b(t) = b e^{\epsilon t} \theta(-t)$  correspond à un branchement adiabatique entre  $-\infty$  et 0 puis à une coupure brusque à  $t=0$ .

L'hamiltonien d'interaction s'écrit alors :

$$- \int d^3r B(\vec{r}, t) \tilde{M}(\vec{r}, t) = - b(t) \tilde{M}(\vec{k}, t) \quad (\text{XII-28})$$

- On peut alors appliquer les résultats du § 3 page V-7 relatifs à l'étude de la relaxation et obtenir l'évolution de  $\langle \tilde{M}(\vec{k}, t) \rangle$  pour  $t > 0$  [ cf formule V-41 ] :

$$\frac{1}{b} \langle \tilde{M}(\vec{k}, t) \rangle = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \frac{\xi_{MM}(\vec{k}, \omega')}{\omega' - i\epsilon} e^{-i\omega' t} \quad (\text{XII-29})$$

où  $\xi_{MM}(\vec{k}, \omega)$  est la fonction spectrale correspondant à une excitation et à une détection sur la même grandeur  $M(\vec{k})$ , qui coïncide donc avec la partie imaginaire  $\chi''$  de la susceptibilité magnétique

$$\xi_{MM}(\vec{k}, \omega) = \chi''(\vec{k}, \omega) \quad (\text{XII-30})$$

Par ailleurs, on a (voir équation V-40)

$$\langle \tilde{M}(\vec{k}, t=0) \rangle = b \chi(\vec{k}, \omega=0) \quad (\text{XII-31})$$

où  $\chi(\vec{k}, \omega=0) = \chi(\vec{k}, 0)$  est la susceptibilité statique pour une excitation magnétique statique de vecteur d'onde  $\vec{k}$ , ce qui permet d'éliminer  $b$  de l'équation (XII-29)

- Calculons alors la T.F.L.  $\langle M(\vec{k}, \omega) \rangle$  de  $\langle \tilde{M}(\vec{k}, t) \rangle$ . En portant (XII-29) dans (XII-25), on obtient, compte tenu de (XII-31) :

$$\langle M(\vec{k}, \omega) \rangle = \frac{\langle \tilde{M}(\vec{k}, 0) \rangle}{\chi(\vec{k}, 0)} \frac{1}{i\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \frac{\chi''(\vec{k}, \omega')}{\omega' - i\epsilon} \frac{1}{\omega' - \omega - i\eta} \quad (\text{XII-32})$$

(Il faut faire tendre  $\epsilon$  et  $\eta$  vers  $0_+$ ). Or,

$$\frac{1}{\omega' - i\epsilon} \frac{1}{\omega' - \omega - i\eta} = \frac{1}{\omega} \left[ \frac{1}{\omega' - \omega - i\eta} - \frac{1}{\omega' - i\epsilon} \right] \quad (\text{XII-33})$$

Comme, d'après (V-20)

$$\frac{1}{\pi} \int d\omega' \frac{\chi''(\vec{k}, \omega')}{\omega' - \omega - i\epsilon} = \chi(\vec{k}, \omega) \quad (\text{XII-34})$$

on réécrit aisément (XII-32) sous la forme

$$\langle M(\vec{k}, \omega) \rangle = \langle \tilde{M}(\vec{k}, 0) \rangle \frac{1}{i\omega} \left[ \chi(\vec{k}, \omega) \chi^{-1}(\vec{k}, 0) - 1 \right] \quad (\text{XII-35})$$

- Identifions alors, à la limite  $\vec{k}, \omega \rightarrow 0$ , les prévisions de l'hydrodynamique (XII-26) et celles de la réponse linéaire (XII-35). Il vient

$$\frac{1}{-i\omega + Dk^2} = \frac{1}{i\omega} [\chi(\vec{k}, \omega) \chi^{-1}(\vec{k}, 0) - 1] \quad (\text{XII-36})$$

c.-à.-d. en prenant la partie réelle des 2 membres

$$\frac{Dk^2}{\omega^2 + (Dk^2)^2} = \frac{1}{\omega} \chi''(\vec{k}, \omega) \chi^{-1}(\vec{k}, 0) \quad (\text{XII-37})$$

d'où l'on déduit la relation de Kubo

$$D\chi = \lim_{\omega \rightarrow 0} \left[ \lim_{k \rightarrow 0} \frac{\omega}{k^2} \chi''(\vec{k}, \omega) \right] \quad (\text{XII-38})$$

où  $\chi$  est la susceptibilité statique (pour une excitation uniforme) (Attention à l'ordre des 2 limites).

⑥ Comment retrouver le modèle hydrodynamique à partir des équations de Mori.

- Dans ce §, on montre comment on peut arriver à la dépendance en  $\omega$  de  $\langle M(\vec{k}, \omega) \rangle$  contenue dans la formule (XII-26) à partir des équations de Mori. On montre également que la formule exacte correspondant à XII-26 s'obtient en remplaçant le coefficient  $D$  par une fonction de  $\vec{k}$  et  $\omega$ ,  $D(\vec{k}, \omega)$ .

- Soit  $C(\vec{k}, \omega)$  la <sup>(T.F.L. de la</sup> fonction de corrélation canonique de  $M(\vec{k})$

$$\langle M(\vec{k}) | e^{i\omega t} | M(\vec{k}) \rangle \quad (\text{XII-39})$$

(qui donne l'évolution de  $\langle \tilde{M}(\vec{k}, t) \rangle$  à partir d'un état légèrement hors d'équilibre). D'après la théorie de Mori,

$$C(\vec{k}, \omega) = \frac{\langle M(\vec{k}) | M(\vec{k}) \rangle}{-i\omega + R(\vec{k}, \omega)} \quad (\text{XII-40})$$

où  $R(\vec{k}, \omega)$  est la T.F.L. de la fonction de mémoire

$$\frac{1}{\langle M(\vec{k}) | M(\vec{k}) \rangle} \langle \dot{M}(\vec{k}) | \varphi e^{i\omega t} \varphi | \dot{M}(\vec{k}) \rangle \quad (\text{XII-41})$$

- Or d'après l'équation de conservation (XII-19)

$$\dot{M}(\vec{k}) = i \sum_i k_i J_i(\vec{k}, t) \quad (\text{XII-42})$$

On a donc

$$R(\vec{k}, \omega) = \sum_{ij} k_i D_{ij}(\vec{k}, \omega) k_j \quad (\text{XII-43})$$

où

$$D_{ij}(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{\langle M(\vec{k}) | M(\vec{k}) \rangle} \langle J_i(\vec{k}) | \varphi \frac{i}{\omega + \varrho} \varphi | J_j(\vec{k}) \rangle \quad (\text{XII-44})$$

Par suite de la symétrie sphérique, le tenseur  $D_{ij}$  est proportionnel à  $S_{ij}$ , de sorte que (XII-43) peut s'écrire

$$R(\vec{k}, \omega) = k^2 D(\vec{k}, \omega) \quad (\text{XII-45})$$

où, d'après XII-44,  $D(\vec{k}, \omega)$  est une fonction de  $\vec{k}$  et  $\omega$  variant lentement au voisinage de  $k, \omega = 0$  [ $\langle M(\vec{k}) | M(\vec{k}) \rangle$  est une susceptibilité statique qui varie lentement avec  $k$ , et la variable  $J_i(\vec{k})$  apparaissant au numérateur de XII-44 est une variable rapide, n'obéissant pas à une loi de conservation, de sorte que le numérateur de (XII-44) varie lentement avec  $\omega$ ].

- On voit ainsi que l'origine du terme  $k^2$  apparaissant en facteur dans la fonction de mémoire est liée à la loi de conservation (XII-42) qui associe un facteur  $k$  à la fois au ket  $|M(\vec{k})\rangle$  et au bra  $\langle M(\vec{k})|$ .

Si l'on remplace au voisinage de  $k, \omega = 0$   $D(\vec{k}, \omega)$  par  $D = D(\vec{0}, 0)$ , on retrouve la dépendance en  $\frac{1}{-i\omega + Dk^2}$  de l'hydrodynamique.

Utiliser l'équation phénoménologique (XII-20) revient donc à négliger les effets de retard et les effets non locaux contenus dans la dépendance en  $\vec{k}$  et  $\omega$  de  $D(\vec{k}, \omega)$ .

### ⑦ Cas où il y a plusieurs variables lentes :

Dans l'exemple précédent, il y a une seule variable conservée  $M(\vec{P}, t)$ .

Dans un fluide monocatomique, il y a 5 grandeurs conservées : la densité de particules, la densité d'énergie, les 3 densités des 3 composantes de l'impulsion.

Il faut alors généraliser les calculs précédents pour tenir compte de l'existence de plusieurs variables lentes.

On obtient en particulier des densités spectrales qui ne sont plus forcément lorentziennes (raie Rayleigh et raie Brillouin observées en diffusion de la lumière ...)



Mouvement Brownien - Processus aléatoire classique

- N. Wax - Selected papers on Noise and Stochastic Processes (Dover 1959)  
M.C. Chang, G.E. Uhlenbeck Rev. Mod. Phys. (1945), 17, 323  
F. Reif - Statistical and Thermal Physics (Mc Graw Hill 1965) section 15  
D.K. Mc Donald - Noise and fluctuations - An introduction (Wiley 1962)  
B. Peirbons - Cours donné au D.E.A. de Physique Atomique et Statistique

Réponses linéaires - Fluctuations linéaires

- C. De Dominicis - Cours donné au D.E.A. de Physique Atomique et Statistique  
R. Balazs - Cours donné à l'école d'été de Physique des Particules  
Jif sur Yvette - septembre 1971  
R. Kubo - Reports in Progress in Physics 29, 255 (1965)  
et références in  
- Tokyo summer lectures in Theoretical Physics (ed R. Kubo)  
Part I. Tokyo 1965  
P. Martin "Many Body Physics" Les Houches 67 (eds C. De Witt et R. Balazs)  
Gordon and Breach, New-York 1968  
L.P. Kadanoff et P.C. Martin, Ann. Phys. (1965), 29, 419

Equations de Langevin-Mori, Opérateurs de projections, Fonctions de corrélation et fonctions de mémoire.

- R.W. Zwanzig Lectures in Theoretical Physics (eds W.E. Brittin et al)  
Vol 4 Wiley 1961  
H. Mori Progr. Theor. Phys. (Japan) (1965), 33, 423  
" " " (1965), 34, 399 (développement en fractions continues)  
B.J. BERNE "Physical Chemistry, an advanced treatise"  
(eds H. EYRING et al) Vol 8B, Ac. Press 1971  
J.T. Hynes et J.M. Deutsch Même série Vol XI-B Ac. Press 1975  
B.J. Berne et G.O. Harp Advances Chem Phys (1970), 22, 63  
D. Forster "Hydrodynamic fluctuations, Broken symmetries and correlation functions" Benjamin 1975

Equivalence entre les équations de Langevin-Mori et l'équation pilote

- H. Grabert, Zeit. für Physik B (1977), B26, 79