

Physique statistique de la matière molle (II)

(DEA de Physique des Liquides 2003 – 2004)

Claude ASLANGUL

Ce cours est l'un des deux volets du cours de Physique statistique de la matière molle donné au DEA de Physique des Liquides. Il expose les principes et les bases des méthodes de la Physique statistique en vue de son application aux fluides classiques ($\hbar = 0$). Les deux premiers chapitres constituent un rappel succinct de la synthèse connue entre la Thermodynamique et la Mécanique statistique. Le chapitre 3 expose les bases de la théorie de la réponse linéaire et discute brièvement l'importance des expériences de diffusion (X et neutrons). Le chapitre 4 présente les difficultés posées par les interactions au sein d'un fluide et les méthodes utilisées pour les décrire. Les chapitres 5 et 6 sont consacrés aux transitions de phase, en adoptant une démarche phénoménologique pour introduire les idées essentielles, notamment la théorie de Landau. Les deux derniers chapitres sont consacrés aux situations hors d'équilibre, décrites en détail en prenant l'exemple du mouvement Brownien.

Table des Matières

1	Rappels sur la description d'un système à l'équilibre thermodynamique	7
1.1	Quelques propriétés des systèmes macroscopiques	7
1.2	Nature statistique de l'entropie	9
1.3	Grandeurs internes et grandeurs externes	11
1.4	Relations thermodynamiques fondamentales	13
1.5	Potentiels thermodynamiques	15
1.6	Ensembles microcanonique, canonique, grand-canonique et isotherme-isobare	16
1.7	Exemple : fonction de partition d'un fluide classique	19
1.8	Principe variationnel pour l'énergie libre	21
2	Stabilité de l'équilibre. Fluctuations à l'équilibre	23
2.1	Stabilité de l'équilibre et conséquences	23
2.2	Fluctuations d'une grandeur interne	24
2.2.1	Généralités	24
2.2.2	Le théorème de la limite centrale (T. L. C.)	25
2.2.3	Application aux fluctuations d'une grandeur interne	28
3	Eléments de théorie de la réponse linéaire	33
3.1	Réponse d'un système à une petite perturbation	33
3.1.1	Fonctions de réponse statiques	34
3.1.2	Exemples	37
3.2	Fonctions de réponse dynamiques	38
3.3	Absorption d'énergie	44
3.4	Théorème de fluctuation – dissipation	46
3.5	Relaxation à partir d'un état (faiblement) hors d'équilibre	47
3.6	Relations de réciprocité d'Onsager	48

4	Propriétés statiques des liquides	51
4.1	Description statistique d'un liquide	51
4.2	Développement du Viriel	54
4.3	Fonction de corrélation spatiales	56
4.4	Équations de Kirkwood et d'Ornstein–Zernike	59
4.5	Diffusion des rayons X et des neutrons	61
5	Généralités sur les transitions de phase et les phénomènes critiques	67
5.1	Transition liquide-gaz	67
5.1.1	Phénoménologie	67
5.1.2	L'équation de van der Waals	69
5.1.3	Exposants critiques de van der Waals	71
5.2	La transition ferromagnétique	74
5.2.1	Phénoménologie	74
5.2.2	Rudiments sur le modèle d'Ising	75
5.2.3	Approximation du champ moyen : théorie de Weiss du ferromagnétisme	78
5.3	Notion de paramètre d'ordre	81
5.4	Rôle de la limite thermodynamique pour l'apparition d'une transition de phase. Brisure d'ergodicité	82
6	Théorie de Landau	87
6.1	Universalité des théories de champ moyen	87
6.2	Fonctionnelle de Landau	88
6.3	Fluctuations d'équilibre du paramètre d'ordre	93
6.4	Critère de Landau – Ginzburg	95
6.5	Systèmes inhomogènes	95
6.5.1	Abaissement de la température critique pour un film mince	96
6.5.2	Énergie d'une paroi	97
7	Le Mouvement Brownien	99
7.1	Origine physique du mouvement Brownien	99
7.2	Équation de Langevin	100
7.3	Premières conséquences de l'équation de Langevin	104
7.3.1	Réponse à une force extérieure	104

7.3.2	Fluctuations de vitesse et relations de fluctuation-dissipation	105
7.3.3	Fluctuations de la position	106
7.3.4	Dynamique des fluctuations de vitesse à l'équilibre	107
7.4	Analyse harmonique de l'équation de Langevin	110
7.5	La contribution d'Einstein	112
8	Equation maîtresse et équation de Fokker - Planck	115
8.1	Notions élémentaires sur les processus stochastiques classiques	115
8.1.1	Processus discrets et processus continus	115
8.1.2	Processus de Markov	118
8.2	Equation maîtresse	119
8.3	Equation de Fokker - Planck	123
8.4	Comparaison entre l'équation maîtresse et l'équation de Fokker - Planck	127
8.5	Equation(s) de Fokker - Planck pour le mouvement Brownien	130
8.5.1	Equation de Fokker - Planck pour la vitesse (Processus d'Ornstein - Ulhenbeck)	131
8.5.2	Equation de Fokker - Planck pour la coordonnée (limite visqueuse de l'équation de Langevin)	134

Chapitre 1

Rappels sur la description d'un système à l'équilibre thermodynamique

1.1 Quelques propriétés des systèmes macroscopiques

Un système macroscopique est, par définition, un système que l'on peut observer, au moins partiellement, avec les sens communs (l'œil, le toucher, *etc.*). Cette définition implique que la dimension linéaire du système est de l'ordre du millimètre ou plus ; compte tenu des dimensions atomiques, une conséquence immédiate est que tout système macroscopique contient un nombre énorme de constituants "élémentaires" (atomes ou molécules), au sens de la Physique des basses énergies. Cette constatation peut se résumer dans la valeur du nombre d'Avogadro, \mathcal{N} . D'ailleurs, même pour une taille sensiblement inférieure au mm, on pourra évidemment encore parler de système macroscopique : pour un gaz dans des conditions normales, un volume d' $1 \mu^3$ contient encore environ 20 millions d'atomes. D'un autre côté, il est évident que, en plongeant vers l'"infiniment" petit, on va mettre tôt ou tard en évidence l'aspect granulaire de la matière : on sera passé d'une vision continue à une vision discontinue (discrète), où apparaissent au premier plan les caractéristiques d'un système microscopique¹.

La Thermodynamique, ou sa formulation "moderne" appelée Mécanique Statistique, vise précisément à décrire les systèmes macroscopiques. L'impossibilité de s'en tenir à une approche purement mécaniste saute aux yeux pour bien des raisons :

- Il est totalement exclu de pouvoir écrire les $\sim 10^{23}$ équations du mouvement, encore moins de les résoudre, puisque l'on ne connaît même pas les conditions initiales. Les ordinateurs les plus puissants sont tout juste capables de traiter la dynamique de quelques milliers de particules et à condition que le modèle soit assez simple
- Quand bien même une telle entreprise serait possible, elle n'aurait aucun intérêt, en fournissant une information pléthorique, inutile et inexploitable
- Enfin, et c'est la vraie grande raison, de nature méthodologique : l'observation courante démontre à l'évidence que la description complète d'un système "complexe" comme 1 cm^3 de gaz (parfait ou non) requiert en réalité l'usage d'un très petit nombre de grandeurs physiques (pour un gaz neutre et non magnétique, pression, température et volume suffisent, ces trois grandeurs étant de surcroît reliées par l'équation d'état).

Ce constat étant fait, l'objectif du physicien est alors de bâtir un cadre théorique prenant en compte d'emblée ce fait majeur, quitte à utiliser d'autres concepts rationalisant l'émergence des quelques grandeurs physiques

¹Le passage du macroscopique au microscopique n'est trivial ni dans un sens, ni dans l'autre. À plusieurs stades se posent des questions fondamentales dont certaines ne sont pas tranchées complètement, ou requièrent des hypothèses non contenues dans les lois dites "fondamentales" (par exemple : l'hypothèse ergodique). Aussi intéressante qu'elle soit, une telle problématique ne sera pas abordée dans ce cours.

pertinentes expérimentalement. Fondamentalement, c'est précisément le nombre faramineux de degrés de liberté qui permet de s'en sortir, en recourant à des méthodes statistiques, à la limite probabilistes. Il en résulte que, par le jeu de la régression des fluctuations², les grandeurs physiques observées sont en fait le plus souvent des valeurs moyennes (à préciser) présentant des petites³ variations aléatoires (fluctuations statistiques). Il convient toutefois de noter que l'approche statistique fonctionne à deux conditions, qui sont essentielles : (i) on exclut des situations irréalistes (par exemple le gaz parfait contenu dans un cylindre et dont tous les atomes ont, à l'instant de départ, une vitesse parallèle à l'axe du tube), ne présentant aucun intérêt physique. (ii) la question que l'on se pose doit toujours porter sur un système contenant un grand nombre de particules, même s'il reste très petit à l'échelle humaine ; par exemple, pour définir la densité (locale) d'un fluide, ρ_{loc} , il faut se donner un volume δV au voisinage du point considéré, à l'intérieur duquel on compte les particules qui s'y trouvent ; si ce volume est de dimensions atomiques, il est clair que la densité sera une fonction irrégulière, variant par sauts (la matière est *atomisée* !) et à toute vitesse. Si au contraire on considère un volume de taille grande à l'échelle atomique mais petite par rapport à l'erreur expérimentale sur les longueurs, la densité sera quasi-constante (aux fluctuations près) et variera de façon quasi-continue. Effectuer ce type de découpage de l'espace en petits volumes ("gros points") c'est se préparer à pouvoir faire des moyennes à gros grain⁴.

On sait que l'énergie joue un rôle primordial et omniprésent en Physique. Elle est, avec l'entropie, l'un des concepts fondamentaux sur lesquels la Thermodynamique peut être formulée. Cette primauté vient du principe de conservation de l'énergie : pour un système *isolé* confiné dans une boîte au repos, l'énergie totale est la seule intégrale première ; il en résulte que, en pareil cas, toutes les propriétés *statistiques* d'équilibre ne doivent dépendre que de l'énergie, qui est, par principe, fixée à une valeur parfaitement déterminée – connue toutefois, comme toute grandeur physique, à un degré de précision *fini*.

L'importance de l'énergie vient aussi du fait que les systèmes macroscopiques, objets de la Thermodynamique, présentent des propriétés caractéristiques de ce point de vue, que ne possèdent pas les systèmes microscopiques. Un résultat majeur en la matière est le suivant : pour un système de N particules (classiques ou quantiques) dans l'espace à trois dimensions, le nombre d'états d'énergie donnée, E , augmente en gros comme E^α , où α est un nombre pur d'ordre unité. Ceci peut se voir de diverses façons. La tendance à l'augmentation en fonction de N est en soi une évidence : avec $N = 2$, on voit que l'on peut garder la somme $E = E_1 + E_2$ constante si, augmentant E_1 , on diminue simultanément E_2 d'autant. Il y a donc "beaucoup" de couples (E_1, E_2) (états) qui ont la même énergie totale E . Si maintenant on prend N gigantesque par rapport à 1, on comprend que l'on peut réaliser une valeur totale donnée de l'énergie $E = \sum_{n=1}^N E_n$ d'une "infinité" de façons. Pour mettre en évidence la dépendance exponentielle, considérons le cas très simple d'un gaz parfait classique en l'absence de tout champ de force et enfermé dans un récipient de volume V . Préciser l'état d'une particule du gaz, c'est dire quelles sont, à un instant donné, sa position et son impulsion. Ceci permet de calculer le nombre $\Gamma(E)$ d'états du système global d'énergie inférieure ou égale à une valeur donnée E . En effet, il suffit d'invoquer l'addition des probabilités pour des événements exclusifs (une particule est ici *ou* là, *etc.*) pour pouvoir écrire :

$$\Gamma(E) = \int d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N d^3p_1 d^3p_2 \dots d^3p_N Y(2mE - \sum_{n=1}^N p_n^2) , \quad (1.1)$$

où Y désigne la fonction de Heaviside ($Y(x) = 0$ si $x < 0$, $= 1$ si $x > 0$). L'intégration sur les positions fournit un premier facteur V^N ; l'intégration sur les impulsions représente le volume de la sphère de rayon $\sqrt{2mE}$ dans l'espace à $3N$ dimensions des impulsions ; à une constante numérique près, $C(N)$, ce volume ne peut être que $(2mE)^{3N/2}$. Au total, on trouve :

$$\Gamma(E) = C(N)V^N(2mE)^{3N/2} , \quad (1.2)$$

d'où, par simple différentiation, le nombre $\Omega(E)$ d'états d'énergie comprise entre deux valeurs voisines E et $E + \delta E$:

$$\Omega(E) = \frac{d\Gamma}{dE} \delta E \propto E^{(3N/2)-1} . \quad (1.3)$$

Finalement, en laissant tomber 1 devant N , on obtient :

$$\Omega(E) = AV^N E^{3N/2} , \quad (1.4)$$

²telle que l'exprime, par exemple, le théorème de la limite centrale – voir un bref rappel dans le ch. 2.

³en dehors du voisinage d'un point critique.

⁴en anglais : *coarse graining*.

où A est une constante indépendante de l'énergie. Ce calcul, effectué dans le cas le plus simple (gaz parfait classique) a en fait une portée générale. Il reste essentiellement vrai en présence d'interactions faibles et à courte portée, et pour un système ouvert (nombre de particules non fixé). D'une façon générale, pour un système macroscopique, le nombre d'états d'énergie donnée varie comme suit :

$$\Omega(E) \sim \left(\frac{V^\beta E^\alpha}{N^\gamma} \right)^N, \quad (1.5)$$

où les exposants α , β et γ sont des nombres d'ordre unité. Le résultat important est la vitesse ahurissante de variation de Ω , puisque les différents exposants valent en gros le nombre d'Avogadro.

1.2 Nature statistique de l'entropie

Le premier principe de la Thermodynamique exprime d'une part la conservation de l'énergie et d'autre part le fait que l'énergie ne peut dépendre que des états (d'équilibre) initial et final – état étant pris au sens de la Thermodynamique, complètement caractérisé par un tout petit nombre de grandeurs macroscopiques (variables d'état) ; de ce fait, la variation de l'énergie doit pouvoir s'exprimer en termes de ces variables : c'est par définition ce que l'on appelle une *fonction d'état*. Par ailleurs, le travail W reçu par un système est parfaitement défini : c'est le travail (au sens ordinaire de la Mécanique) effectué par la(es) force(s) extérieure(s)⁵. Ceci étant posé, la chaleur Q reçue par le système est alors *définie* [1] comme la différence $Q = (E_f - E_i) - W$, E_f et E_i désignant les énergies finale et initiale.

Si l'énergie est une grandeur familière, au moins parce qu'elle apparaît de façon précoce en Physique, l'entropie est une notion nettement moins intuitive. Son importance réside en ce qu'elle permet d'énoncer quantitativement le second principe, principe dont la nécessité s'impose au vu d'expériences élémentaires portant sur les systèmes macroscopiques : à l'évidence, un système isolé subitement porté dans un état hors d'équilibre évolue toujours dans un certain sens et jamais dans l'autre. Cette irréversibilité est à première vue difficile à comprendre, compte tenu de l'invariance des équations mécaniques par renversement du temps. En réalité, si cette invariance est vraie par principe, toute la question est de savoir si les conséquences de la réversibilité microscopique sont observables ou non. Les remarques suivantes relèvent du simple bon sens physique :

- D'un strict point de vue mécaniste, le temps que met un système placé dans une situation hors d'équilibre pour revenir à (ou près de) son état de départ augmente exponentiellement avec le nombre de ses degrés de liberté. Pour un système macroscopique, ceci introduit une échelle de durée n'ayant strictement aucun sens pour le physicien. Il est facile de construire des petits modèles (classiques ou quantiques) qui montrent que l'irréversibilité temporelle arrive spontanément, et rigoureusement, quand on fait tendre vers l'infini le nombre de degrés de liberté (la "taille" du système). Techniquement, ceci se comprend bien en terme d'analyse de Fourier : pour un système contenant un nombre fini (ou infini dénombrable) de fréquences commensurables, l'évolution est réversible au sens où, tôt ou tard, le système revient à son point de départ⁶ ; dès que des fréquences incommensurables apparaissent, le comportement devient quasi-périodique, bien que les *séries* de Fourier existent encore. Au contraire, dès que l'on introduit un *continuum* de fréquences, les séries deviennent des *intégrales* de Fourier et le temps de récurrence formellement diverge. L'apparition spontanée du continuum résulte du fait que la limite de la taille infinie a été prise : c'est, une fois formulé plus précisément, ce que l'on appelle prendre la "limite thermodynamique".
- Soit deux atomes A et B d'un gaz, qui vont entrer en collision ; bien évidemment, juste après la collision, leurs mouvements sont fortement corrélés, puisqu'ils sont verrouillés par les lois de conservation mécaniques (énergie et impulsion). De toute évidence, cette corrélation va s'éteindre : par la suite, A et B vont, chacun de son côté, participer à de nouvelles et multiples collisions avec d'autres atomes, qui peu à peu effacent le souvenir (la corrélation) de la collision initiale entre A et B – c'est l'essence de l'hypothèse dite du chaos moléculaire⁷. Ainsi, en dépit de l'invariance des équations mécaniques par renversement du temps, la

⁵retenir la prescription : le travail se calcule toujours en regardant ce qui se passe à l'*extérieur* du système – d'où la nécessité préalable absolue de bien définir ce que l'on appelle "le système".

⁶dans l'espace des phases !

⁷"chaos" est pris au sens historique du terme, pas dans l'acception récente introduite dans les années '70 à propos des systèmes dynamiques qui présentent une instabilité vis-à-vis des conditions initiales.

situation de A et de B évolue irréversiblement. Une telle situation est décrite par l'intégrale de collisions figurant dans l'équation de Boltzmann, déduite de l'hypothèse suivant laquelle les particules n'ont pas d'interaction à portée finie et ne s'influencent mutuellement que lors d'une collision.

- Soit un gaz, initialement situé dans la partie gauche d'un récipient, délimitée par une paroi que l'on retire soudainement. Au bout d'un certain temps (dit de relaxation), le gaz remplira presque tout le récipient avec une densité uniforme. Bien sûr, il n'est pas absolument impossible que, à un certain instant, tous les atomes du gaz se retrouvent "spontanément" dans la moitié gauche (ou droite, d'ailleurs). Cet événement n'est pas impossible, mais sa probabilité est $2^{-N} \approx 10^{-2 \times 10^{23}}$, un nombre incroyablement petit qui fait, pour le physicien, basculer l'événement correspondant dans le monde de l'impossible.

Ces considérations montrent que l'irréversibilité émerge naturellement dès que l'on se situe à l'échelle macroscopique ; il en résulte que la grandeur physique qui va décrire la "flèche" du temps, l'entropie, a une nature essentiellement statistique : parler de l'entropie d'un système ayant peu de degrés de liberté n'aurait strictement aucun sens⁸.

Le second principe énonce la croissance de l'entropie d'un système isolé lorsque des contraintes externes sont relâchées. En conséquence, quand un système isolé est subitement placé dans des conditions de non-équilibre, il évolue jusqu'à ce que son entropie atteigne un maximum. On conçoit assez bien que relâcher des contraintes augmente le nombre d'états accessibles d'énergie donnée.

Dans l'approche statistique, on vise seulement à trouver les probabilités que le système occupe tel ou tel état. Pour un système isolé, d'énergie donnée E invariable, il existe un grand nombre d'états accessibles, pour une situation donnée. Comme tous ces états ont la même énergie, il est naturel d'admettre que les probabilités d'occuper l'un ou l'autre de ces états sont toutes égales entre elles. Ceci constitue le postulat fondamental de la Mécanique Statistique (d'équilibre) : pour une énergie donnée, la probabilité de trouver le système (isolé) dans un état ou un autre est une constante, la même pour tous les états de même énergie (équiprobabilité des états accessibles de même énergie).

Lorsqu'une contrainte est relâchée, le système initialement en équilibre va évoluer ; par le postulat fondamental, la situation finale d'équilibre sera caractérisée par une nouvelle distribution de probabilités $P(E)$ proportionnelle à $\Omega(E)$, nombre d'états accessibles à cette énergie, puisque tous les états accessibles ont la même probabilité :

$$P(E) = C \Omega(E) . \quad (1.6)$$

C est une constante de normalisation assurant que :

$$\sum_E P(E) = 1 . \quad (1.7)$$

Considérons maintenant deux systèmes A_1 et A_2 en interaction très faible, en tout cas négligeable devant les énergies de chacun d'entre eux, de sorte que l'énergie totale est la somme $E = E_1 + E_2$ à une erreur arbitrairement petite près ; quant au nombre d'états accessibles, c'est simplement le produit des nombres relatifs aux deux systèmes, puisque chacun de ceux-ci peut être placé dans l'un ou l'autre de ses états, indépendamment de l'autre système. On peut donc écrire :

$$\Omega(E) = \Omega_1(E_1) \Omega_2(E_2) = \Omega_1(E_1) \Omega_2(E - E_1) . \quad (1.8)$$

Chacun des facteurs est une fonction exponentiellement croissante de son énergie, l'exposant étant gigantesque ; quand E_1 augmente, le premier facteur croît, le second décroît, tous les deux à (très) grande vitesse. Il en résulte que leur produit est presque partout nul, sauf au voisinage d'une certaine énergie \bar{E} , où il présente une variation extrêmement rapide. Pour trouver le maximum de $P(E)$, il est commode de prendre le logarithme de (1.6) (P et $\ln P$ ont leurs maxima communs, puisque $\partial \ln P / \partial E = (1/P)(\partial P / \partial E)$) ; compte tenu de (1.8), il vient :

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E_1} = \frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial E_1} - \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial E_2} . \quad (1.9)$$

⁸Il existe une identité formelle entre l'entropie et la fonction information manquante définie par Shannon et Wiener en Théorie de l'Information. Toutefois, cette dernière fonction a un sens en toute circonstance, même si le nombre d'événements élémentaires est petit.

Le maximum de $P(E)$, fixant l'énergie de l'état le plus probable, survient donc pour une énergie $\tilde{E} = \tilde{E}_1 + \tilde{E}_2$ telle que :

$$\beta_1(\tilde{E}_1) = \beta_2(\tilde{E}_2) , \quad (1.10)$$

où on a posé :

$$\beta_i(E) = \frac{\partial \ln \Omega_i}{\partial E} . \quad (1.11)$$

Ainsi, la quantité $\ln \Omega$ définit, par son maximum, la situation d'équilibre du système isolé ; β a visiblement la dimension de l'inverse d'une énergie ; en posant $\beta^{-1} = k_B T$, où k_B est la constante de Boltzmann⁹, on obtient la relation de définition de l'entropie :

$$S = k_B \ln \Omega , \quad (1.12)$$

qui constitue la célèbre formule de Boltzmann. Comme Ω varie essentiellement comme une exponentielle du nombre N de particules, son logarithme est proportionnel à N : l'entropie est, tout comme l'énergie et le volume, une grandeur extensive. Notons que la condition de maximum pour $P(E)$ est équivalente à $S_1 + S_2 = \text{maximum}$ et survient lorsque $T_1 = T_2$: cette relation n'exprime rien d'autre que l'équilibre *thermique* entre les deux systèmes.

Pour terminer, il est utile de rappeler que l'entropie thermodynamique est identifiable (voir par exemple [1]) avec la fonction appelée "information manquante", I , introduite en théorie de l'information [3]¹⁰ à propos d'une variable aléatoire prenant Ω valeurs ω_n avec les probabilités discrètes P_n ¹¹ :

$$n = 1, 2, \dots, \Omega , \quad P_n = \text{Prob}[\Omega = \omega_n] , \quad I = - \sum_{n=1}^{\Omega} P_n \log_2 P_n . \quad (1.13)$$

I est une mesure du "flou" inhérent à toute description probabiliste : dans le cas limite où la variable aléatoire est en fait certaine, ne prenant qu'une seule valeur avec probabilité 1, I prend sa valeur minimum ($I = 0$) ; à l'inverse, dans le cas le plus "incertain" où toutes les valeurs possibles ont la *même* probabilité $1/\Omega$, I prend la valeur maximum $\log_2 \Omega$. D'une façon générale, la valeur de I est d'autant plus petite que la variable aléatoire est peu dispersée, d'autant plus grande que la distribution de probabilité est plate.

Changeant d'"unité" d'information (en considérant le logarithme naturel) et en adoptant une dimension physique par l'introduction en facteur de la constante de Boltzmann, cette même fonction devient, par définition, l'entropie statistique :

$$S = -k_B \sum_{n=1}^{\Omega} P_n \ln P_n . \quad (1.14)$$

1.3 Grandeurs internes et grandeurs externes

Les grandeurs que considère la Thermodynamique ou la Mécanique statistique peuvent être classées de deux façons, suivant qu'elles peuvent fluctuer (au sens statistique) ou non, et selon leur dépendance par rapport au nombre N de particules du système¹².

- On appelle grandeur externe une quantité physique dont la valeur est fixée par l'opérateur qui définit le contexte physique du système étudié ; c'est par exemple l'énergie d'un système isolé (microcanonique). Ce peut être également le volume pour un gaz enfermé dans un récipient aux parois très rigides.
- On appelle grandeur interne une grandeur dont la valeur n'est pas fixée et présente de ce fait des *fluctuations* de part et d'autre d'une valeur moyenne ; c'est par exemple l'énergie d'un système en contact avec un thermostat (système dit canonique), ou le volume d'un gaz situé dans un conteneur fermé par un piston mobile. À l'équilibre, les moyennes n'évoluent pas dans le temps, par définition, mais les fluctuations sont incessantes.

⁹ R désignant la constante des gaz parfaits et \mathcal{N} le nombre d'Avogadro, $k_B = R/\mathcal{N} \simeq 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$.

¹⁰ Disponible en reprint chez Gabay (Paris, 1992).

¹¹ Le logarithme à base 2 est justifié par l'usage traditionnel du "bit" binaire en théorie de l'information. La généralisation de (1.13) au cas d'une distribution continue (densité de probabilité) nécessite quelques redéfinitions.

¹² On considère pour l'instant un système dit "fermé", dont le nombre de particules est fixé une fois pour toutes.

Une variable externe est, par principe, parfaitement déterminée même si, comme toute grandeur physique, elle ne peut jamais être connue avec une précision arbitrairement grande. Ceci est vrai dans tous les cas, y compris ceux où intervient une loi de conservation ; par exemple, dire que l'énergie d'un système isolé est constante, c'est affirmer le principe de la conservation de l'énergie. Bien sûr, c'est une tout autre chose que de le vérifier : un système n'est jamais vraiment isolé et le qualifier ainsi signifie seulement que les échanges inévitables avec l'extérieur sont en deçà de l'incertitude expérimentale. Par définition, une grandeur externe n'a aucun caractère statistique : c'est une grandeur *certaine*, non aléatoire, qui ne fluctue pas. Les variables internes, elles, suivent à tout moment les variables externes pour assurer la permanence de l'équilibre (les valeurs moyennes s'ajustent, les fluctuations régressent).

Les exemples cités montrent qu'une même grandeur (l'énergie, le volume, *etc.*) est, selon la situation physique considérée, tantôt interne, tantôt externe. Il n'en va pas de même quand il s'agit de classer les grandeurs en grandeurs intensives et extensives ; ce caractère est défini dans l'absolu :

- Une grandeur est dite intensive si, pour N assez grand¹³, sa valeur (ou sa valeur moyenne, s'il s'agit d'une grandeur interne) est indépendante de N , ou, plus précisément, a une dépendance en N^0 . Exemple : la densité d'un gaz, définie comme le rapport $\delta N/\delta V$, où δV est un volume au moins mésoscopique et où δN est le nombre de particules situées dans le volume δV ; cette grandeur est à la fois intensive et interne. Les fluctuations d'une grandeur intensive interne varient comme $1/\sqrt{N}$. Si en revanche on considère le volume total d'un système fermé, fixé par l'opérateur, la densité, toujours intensive devient une grandeur externe (elle simplement inversement proportionnelle au volume, qui est externe, la constante de proportionnalité étant le nombre N , fixé).
- Une grandeur est dite extensive si, pour N assez grand¹⁴, sa valeur (ou sa valeur moyenne) est proportionnelle à N . C'est le cas de l'énergie pour un système où les interactions entre particules sont très petites et/ou à courte portée¹⁵. C'est également le cas du volume V , permettant de définir une densité globale par le rapport N/V . Les fluctuations d'une grandeur extensive interne varient comme \sqrt{N} .

Au total, toutes les fluctuations relatives décroissent comme $N^{-1/2}$; cette décroissance est *très lente* : c'est en définitive l'énormité du nombre d'Avogadro \mathcal{N} qui assure le succès de la Mécanique Statistique ; pour $N = 10^{22}$, les fluctuations relatives sont d'ordre 10^{-11} , ce qui, traduit en erreur expérimentale, représente une extraordinaire précision¹⁶.

Remarque

Les systèmes pour lesquels les grandeurs usuelles relèvent de la classification ci-dessus sont appelés systèmes thermodynamiques. On connaît des systèmes (par exemple certains fractals), qui sont trop "spongieux" pour posséder cette propriété et ont de ce fait une "Thermodynamique" un peu spéciale.

De la même façon, l'existence de forces à longue portée (par exemple l'interaction de Coulomb nue) peut poser quelques problèmes vis-à-vis de la limite thermodynamique (L. T.). En effet, l'énergie d'une distribution continue (sphérique, de rayon R) de charges de même signe varie comme R^5 , donnant une énergie volumique en R^2 qui diverge à la limite d'un système de taille infinie. Fort heureusement, quand des charges de signes contraires sont en présence, il existe des phénomènes d'écrantage qui viennent de fait réduire la portée de l'interaction et font des systèmes physiques réels de vrais systèmes thermodynamiques – bien que la question de la stabilité thermodynamique d'un ensemble neutre de particules de charges opposées soit loin d'être une question triviale¹⁷. On peut en outre montrer que pour des forces variant avec la distance r comme $r^{-\sigma}$, la L. T. existe à condition que $\sigma > d$, où d est la dimensionnalité du système¹⁸.

¹³Une telle affirmation mérite visiblement d'être précisée.

¹⁴même remarque.

¹⁵Les interactions ne sont jamais "négligeables" au sens strict, puisque ce sont elles qui permettent le retour à l'équilibre à partir d'une situation de non - équilibre et/ou qui assurent la permanence de l'équilibre par la régression des fluctuations loin d'un point critique.

¹⁶A titre de comparaison : on estime que l'électrodynamique quantique est une théorie exemplaire par la précision de ses prédictions ; elle permet de calculer le facteur anomal de l'électron et donne $g_{\text{th}} = 2.002319304402 \pm 6 \times 10^{-11}$, alors que la valeur expérimentale connue actuellement est $g_{\text{exp}} = 2.002319304376 \pm 8 \times 10^{-12}$ [4].

¹⁷Sur ce point, la Mécanique Quantique reprend ses droits : pour qu'un système de charges de signes contraires soit stable, il faut que l'une des espèces soit constituée de fermions. C'est le principe de Pauli qui sauve la situation : sans ce principe, l'énergie de l'état fondamental diverge comme $N^{7/5}$, N étant le nombre total de particules[1], [17].

¹⁸De telles considérations sont loin d'être académiques : les interactions dipôle - dipôle sont en r^{-3} et les systèmes physiques "ordinaires" sont à trois dimensions...

De telles situations “anormales” ne seront pas considérées dans la suite, et on admettra toujours que la limite thermodynamique existe au sens usuel, lequel sera précisé en temps utile.

1.4 Relations thermodynamiques fondamentales

Le second principe affirme l'existence d'une fonction d'état, l'entropie, qui doit croître (ou rester constante) pour un système isolé. Puisqu'il s'agit d'une fonction d'état, on peut introduire sa différentielle, dS . Pour un système fermé (P, V, T), elle s'écrit :

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV , \quad (1.15)$$

et permet d'écrire :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V = \frac{1}{T} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E = \frac{P}{T} \quad (1.16)$$

Lue à l'envers, (1.15) porte le nom d'identité thermodynamique fondamentale :

$$dE = TdS - PdV , \quad (1.17)$$

d'où l'on déduit à vue :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V = T \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S = -P . \quad (1.18)$$

D'autre part, par le premier principe, on a :

$$dE = \tilde{d}Q + \tilde{d}W , \quad (1.19)$$

où \tilde{d} note une quantité infinitésimale, qui n'est pas forcément la *différence* (différentielle) de deux quantités voisines. Rappelons que $\tilde{d}Q$ et $\tilde{d}W$ ne s'identifient respectivement à TdS et $-PdV$ que si la transformation est *réversible*. Il convient de remarquer que dans (1.17), les grandeurs intensives (T et P) sont multipliées par des grandeurs extensives (S et V) pour fabriquer une grandeur extensive, l'énergie E . Cette association par couple implique des grandeurs appelées conjuguées, par définition.

Il faut généraliser les écritures précédentes, pour pouvoir traiter des situations plus riches. Un système peut être ouvert (si les parois du récipient ne sont pas infranchissables – dans le cas d'un poreux par exemple, le nombre de particules qui le constituent n'est pas fixé). Autre exemple : la coexistence de deux phases (un liquide et sa vapeur) ou de plusieurs espèces chimiques ; en pareil cas, l'énergie dépend du nombre N_i de particules de l'espèce i et cette dépendance est traduite par l'introduction du potentiel chimique μ_i de l'espèce i ; par définition de μ_i , on pose :

$$dE = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i . \quad (1.20)$$

Enfin, un système peut avoir des propriétés électriques ou magnétiques révélées par un champ extérieur électrique, \mathcal{E} , ou magnétique, \mathcal{B} . On écrit alors, par définition :

$$dE = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i + \mathcal{E}d\mathcal{P} + \mathcal{B}d\mathcal{M} , \quad (1.21)$$

où \mathcal{P} et \mathcal{M} sont les grandeurs extensives respectivement la polarisation électrique et la magnétisation. Dans ce cas, E est une fonction de toutes les variables d'état, ce que l'on note $E(S, V, \{N_i\}_i, \mathcal{P}, \mathcal{M})$ quand la clarté s'impose, avec les relations :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{VN_i\mathcal{P}\mathcal{M}} = T , \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{SN_i\mathcal{P}\mathcal{M}} = -P , \quad \left(\frac{\partial E}{\partial N_i} \right)_{SVN_{j \neq i}\mathcal{P}\mathcal{M}} = \mu_i , \quad (1.22)$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \mathcal{P}} \right)_{SVN_i\mathcal{M}} = \mathcal{E} , \quad \left(\frac{\partial E}{\partial \mathcal{M}} \right)_{SVN_i\mathcal{P}} = \mathcal{B} . \quad (1.23)$$

L'équation (1.17) et ses généralisations ((1.20), (1.21)) contiennent des relations très importantes, appelées relations de Maxwell, que l'on peut écrire facilement en écrivant l'égalité des dérivées croisées. Par exemple, à partir de (1.18), on a :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V . \quad (1.24)$$

Il existe de nombreuses telles relations, compte tenu d'une part des formes généralisées (1.20) et (1.21) et d'autre part de la considération des différentes énergies libres : enthalpie H , énergies libres de Helmholtz, F , et de Gibbs, G . Ces dernières sont définies comme suit (pour un système fermé) :

$$H = E + PV , \quad F = E - TS , \quad G = F + PV = E - TS + PV , \quad (1.25)$$

et satisfont les identités :

$$dH = TdS + VdP , \quad dF = -SdT - PdV , \quad dG = -SdT + VdP . \quad (1.26)$$

Toutes les relations précédentes ont été écrites sous forme infinitésimale. Il est facile de trouver leurs équivalents finis, en jouant avec l'extensivité et le théorème d'Euler. Soit λ un facteur d'échelle quelconque (positif !) ; l'énergie étant extensive et dépendant des trois grandeurs extensives S , V et N , on a :

$$E(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda E(S, V, N) . \quad (1.27)$$

Il suffit maintenant de dériver par rapport à λ , de faire $\lambda = 1$ et d'utiliser les relations (1.18) entre les dérivées partielles de l'énergie et T , P et μ pour obtenir la forme intégrée :

$$TS - PV + \mu N = E . \quad (1.28)$$

De ceci, on déduit immédiatement :

$$F = E - TS = -PV + \mu N , \quad G = E - TS + PV = \mu N , \quad H = E + PV = TS + \mu N . \quad (1.29)$$

En incluant le nombre de particules N , les relations thermodynamiques différentielles pour un système ouvert se généralisent en :

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN , \quad dH = TdS + VdP + \mu dN , \quad dG = -SdT + VdP + \mu dN . \quad (1.30)$$

Ainsi, pour le grand potentiel $J(T, V, \mu)$ introduit plus loin (eq. (1.62)), on a :

$$dJ = -SdT - PdV - Nd\mu , \quad J = F - \mu N = -PV . \quad (1.31)$$

Enfin, pour un système magnétique, l'énergie est $E = TS - PV + \mu N + \mathcal{B}\mathcal{M}$; l'énergie libre de Helmholtz, $F_M = E - TS - \mathcal{B}\mathcal{M}$, est telle que :

$$dF_M = -SdT - PdV + \mu dN - \mathcal{M}d\mathcal{B} . \quad (1.32)$$

de sorte que la magnétisation et la susceptibilité sont données par :

$$\mathcal{M} = -\left(\frac{\partial F_M}{\partial \mathcal{B}}\right)_{T,V,N} \iff \chi \equiv \frac{\partial \mathcal{M}}{\partial \mathcal{B}} = -\left(\frac{\partial^2 F_M}{\partial \mathcal{B}^2}\right)_{T,V,N} . \quad (1.33)$$

Des relations analogues existent pour un système couplé à un champ électrique extérieur \mathcal{E} par sa polarisation électrique \mathcal{P} .

Pour terminer, établissons une relation (dite de Gibbs - Duhem) qui joue un rôle important dans la pratique. En repartant de $G = \sum_i \mu_i N_i$, en différentiant et en comparant à la différentielle de G telle qu'elle résulte des identités fondamentales :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dN_i , \quad (1.34)$$

on trouve :

$$SdT - VdP + \sum_i N_i d\mu_i = 0 , \quad (1.35)$$

qui constitue la relation de Gibbs - Duhem.

1.5 Potentiels thermodynamiques

La notion de potentiel thermodynamique généralise en quelque sorte le concept d'énergie potentielle en Mécanique, en ce sens qu'il s'agit de définir la notion d'énergie récupérable. En Mécanique, cette notion est quasi-évidente : quand on comprime un ressort, on "stocke" de l'énergie que l'on peut utiliser pour actionner un moteur, faire monter un poids, *etc.* Toutefois, en Thermodynamique, une différence majeure apparaît d'emblée : en vertu du second principe, qui contient une inégalité, l'énergie récupérable sera elle aussi soumise à une inégalité – dont on se doute qu'elle déterminera une borne *supérieure* pour l'énergie récupérable¹⁹. En outre, la donnée de l'énergie potentielle et des conditions initiales permet de prévoir le sens de l'évolution d'un système purement mécanique : abandonné sans vitesse initiale, un point matériel va commencer à se diriger vers le creux de potentiel. De la même façon, les potentiels thermodynamiques permettent de trouver le sens d'évolution d'un système thermodynamique *placé dans des conditions bien précisées*, dicté bien sûr par le second principe.

Afin de fixer les idées, soit un système A en interaction avec un autre système A' constituant une source de chaleur (thermostat) à la température invariable T' , et avec un système purement mécanique A'' , source des forces extérieures ; par définition, l'entropie S'' de A'' est constante ($dS'' = 0$). La réunion de A , A' et A'' constitue un système isolé. De ce fait, le second principe permet d'écrire :

$$dS + dS' + dS'' \geq 0 \iff dS + dS' \geq 0 . \quad (1.36)$$

Si $\tilde{d}Q'$ est la chaleur reçue par A' , $\tilde{d}Q = -\tilde{d}Q'$ celle reçue par A , on a $dS' = \tilde{d}Q'/T'$, d'où la suite de relations :

$$dE = \tilde{d}Q + \tilde{d}W = -T'dS' + \tilde{d}W \leq T'dS + \tilde{d}W . \quad (1.37)$$

L'inégalité :

$$dE \leq T'dS + \tilde{d}W \quad (1.38)$$

réalise la synthèse des deux premiers principes. Dans le cas d'une transformation réversible, elle devient une égalité et T' coïncide avec la température T de A . Il en résulte :

$$dE = TdS + \tilde{d}W \iff \tilde{d}W = dE - TdS = d(E - TS) \equiv dF , \quad (1.39)$$

montrant que le travail élémentaire acquiert dans cette situation le statut d'une différentielle. D'où la conclusion : pour une transformation réversible finie effectuée à température constante, le travail W' ($= -W$) reçu par le milieu extérieur est l'opposé de la variation d'énergie libre ΔF du système : $W' = -\Delta F$. Dans le cas d'une transformation irréversible, l'inégalité se substitue à l'égalité et on obtient :

$$W' = -W < -\Delta(E - T'S) . \quad (1.40)$$

Si maintenant on fait l'hypothèse que le système est en équilibre avec l'extérieur dans les états initial et final, alors on peut remplacer T' par T dans l'inégalité précédente et il vient finalement :

$$W' = -W < -\Delta(E - TS) \equiv -\Delta F \iff W' < -\Delta F . \quad (1.41)$$

Comme attendu, le travail reçu par le milieu extérieur est borné supérieurement. C'est l'énergie maximale récupérable, obtenu de fait dans le cas limite de la transformation réversible : c'est en laissant se détendre *réversiblement* un gaz thermostaté que l'on récupère le maximum de travail.

En outre, le sens de F en tant que potentiel se confirme par l'observation suivante. Lorsque le travail $\tilde{d}W$ est nul (exemple : pas de variation de volume), et si $T = T'$, (1.38) devient $dE - TdS \leq 0$, soit $dF \leq 0$. Ceci signifie que le système évolue dans le sens d'une *diminution* de son énergie libre de Helmholtz, tout comme le point matériel, abandonné à lui-même sans vitesse, se dirige vers le plus proche minimum de potentiel. Ceci entraîne que, à l'équilibre, pour un système en interaction thermique avec une source de chaleur, c'est l'énergie libre de Helmholtz F qui est minimum ; c'est donc le "bon" potentiel à considérer en pareille situation.

On peut refaire exactement le même type de raisonnement avec les autres fonctions d'état H ou G . Par exemple, pour un système A en interaction avec un milieu A' imposant sa température, T' , et sa pression, P' , et en équilibre avec ce milieu dans les états extrêmes, le travail récupérable est maintenant borné par l'opposé de la variation d'énergie libre de Gibbs de A :

$$W' = -W < -\Delta(E - TS - PV) \equiv -\Delta G . \quad (1.42)$$

En pareille situation, à l'équilibre, c'est l'énergie libre de Gibbs, G , qui est minimum.

¹⁹le contraire eût été pour le moins surprenant !

1.6 Ensembles microcanonique, canonique, grand-canonique et isotherme-isobare

La notion d'ensemble apparaît naturellement en Mécanique Statistique : c'est une assemblée (fictive) constituée d'un très grand nombre de systèmes, tous identiques physiquement et tous situés dans le même contexte physique, tel qu'on peut le définir sans ambiguïté. La fréquence statistique d'occurrence d'un événement est définie comme le rapport entre le nombre des systèmes de l'ensemble où l'événement est réalisé et le nombre de systèmes dans l'ensemble. En passant à la limite d'un ensemble de cardinal infini, on admet la convergence de toutes les fréquences statistiques vers des lois de probabilités. Ce sont ces lois qu'il s'agit de trouver.

Ce qui suit est un rappel de résultats essentiels pour quatre ensembles jouant un rôle particulièrement important en Physique ; bien sûr, chacun d'entre correspond à un contexte physique déterminé.

Par définition, l'ensemble microcanonique est associé à la situation où le système physique étudié est isolé, c'est-à-dire n'échange ni énergie (sous une forme ou une autre), ni particules avec l'extérieur. Ce cas, apparemment très particulier, a en réalité une importance primordiale parce que les résultats correspondants servent de base de raisonnement à d'autres situations moins "triviales" : par exemple, si deux systèmes A et A' sont en interaction mutuelle exclusive, leur réunion $A + A'$ constitue un système isolé auquel on peut appliquer les résultats de la situation microcanonique.

Un système - modèle pour cette situation est par exemple un fluide enfermé dans une boîte de volume V , dont les parois sont rigides (pas de travail des forces de pression), adiabatiques (pas d'échange de chaleur possible) et étanches (pas d'échange de particules). Les énoncés probabilistes concerneront alors un ensemble, c'est l'ensemble microcanonique, formé d'un très grand nombre de systèmes ayant tous le même volume V , contenant tous le même nombre N de particules et ayant tous la "même" énergie, plus précisément ayant tous leur énergie comprise entre deux valeurs voisines E et $E + \delta E$. Ceci étant, le postulat fondamental entraîne que, dans l'état d'équilibre, la probabilité P_s de trouver un système de l'ensemble dans l'état s d'énergie E_s est une constante C_m si E_s est dans la bande $E, E + \delta E$ et vaut zéro autrement :

$$P_s = C_m Y(E + \delta E - E_s) Y(E_s - E) . \quad (1.43)$$

La constante C_m se trouve en écrivant la normalisation :

$$\sum P_s = 1 , \quad (1.44)$$

où la somme court sur tous les états accessibles d'énergie comprise dans la bande considérée.

L'ensemble canonique, lui, est constitué par les répliques d'un système physique A en contact purement thermique avec un réservoir de chaleur A' maintenu à la température T (thermostat). Le système A est microscopique ou macroscopique, mais dans ce dernier cas il est supposé être beaucoup plus petit que le réservoir. La réunion $A + A'$ constitue donc un système isolé, dont l'énergie $E^{(i)} = E + E'$ est constante. Dans les cas les plus usuels, les variables externes sont donc : le nombre de particules, N , le volume, V et la température, T ; le couplage avec le thermostat substitue à E , énergie du "petit" système qui devient une grandeur interne, sa variable conjuguée, T . Si $\Omega(E)$ et $\Omega'(E)$ sont les nombres d'états accessibles pour A et A' pour une énergie E donnée, et si A est dans un état s d'énergie E_s , le nombre d'états accessibles pour le système total se réduit au nombre d'états pour A' d'énergie $E^{(i)} - E_s$, soit $\Omega'(E^{(i)} - E_s)$. Par le postulat fondamental, la probabilité pour A d'être dans l'état s est proportionnelle au nombre d'états accessibles pour $A + A'$ dans ces conditions, soit :

$$P_s = C_c \Omega'(E^{(i)} - E_s) . \quad (1.45)$$

Comme A est "petit" devant A' , $E_s \ll E^{(i)}$ et on peut approximer (1.45) en faisant un développement limité ; en passant aux logarithmes, on trouve :

$$\ln P_s = \ln C_c + \ln \Omega'(E^{(i)} - E_s) \simeq \ln C_c + \ln \Omega'(E^{(i)}) - E_s \left(\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E} \right)_{E^{(i)}} . \quad (1.46)$$

La dérivée $(\partial \ln \Omega')/(\partial E)$ est le β du réservoir (voir (1.11)), de sorte que finalement :

$$P_s = C e^{-\beta E_s} . \quad (1.47)$$

La normalisation des probabilités implique la somme Z_c :

$$Z_c = \sum_s e^{-\beta E_s} , \quad (1.48)$$

qui s'appelle fonction de partition canonique. La somme est une somme sur tous les états s du système A , étant entendu que plusieurs états distincts peuvent avoir en fait la même énergie. Avec cette définition, les probabilités normalisées sont :

$$P_s = \frac{1}{Z_c} e^{-\beta E_s} . \quad (1.49)$$

Ces probabilités décroissent exponentiellement avec l'énergie, c'est-à-dire très vite. L'origine de ce phénomène tient à ce que si A voit son énergie augmenter, celle de A' (le réservoir) doit diminuer d'autant. Comme le réservoir est très grand, une diminution même petite de son énergie réduit considérablement le nombre d'états accessibles²⁰.

La fonction de partition joue un rôle central et contient toute l'information thermodynamique concernant le système A ²¹. Comme premier exemple, on voit qu'elle donne très directement l'énergie (moyenne) de A , $\langle E \rangle$, au sens usuel de l'espérance mathématique :

$$\langle E \rangle = \sum_s P_s E_s = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_c . \quad (1.50)$$

Z_c permet également de calculer les fluctuations de l'énergie ; un calcul simple montre que :

$$\Delta E^2 \equiv \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z_c = k_B T^2 \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} . \quad (1.51)$$

Enfin, il est naturel de définir l'énergie libre du système canonique, F , par l'équation :

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln Z_c(T, V, N) \iff e^{-\beta F} = \sum_s e^{-\beta E_s} \equiv Z_c(T, V, N) . \quad (1.52)$$

En effet, compte tenu de la définition statistique de l'entropie (1.14), on a pour la situation canonique :

$$S = -k_B \sum_s \frac{e^{-\beta E_s}}{Z_c} \ln \frac{e^{-\beta E_s}}{Z_c} . \quad (1.53)$$

En développant le logarithme, et en utilisant (1.50) et (1.52), (1.53) devient :

$$S = \frac{1}{T} \langle E \rangle - \frac{1}{T} F \iff F = \langle E \rangle - TS . \quad (1.54)$$

La définition (1.52) est également justifiée par les résultats qui sortent de la limite thermodynamique. Ceci étant, toutes les grandeurs thermodynamiques peuvent être obtenues par les relations habituelles ; par exemple :

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} , \quad \mu = \frac{\partial F}{\partial N} \quad (1.55)$$

et, d'après (1.54) :

$$C_V = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(F - T \frac{\partial F}{\partial T} \right) = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} . \quad (1.56)$$

Une fois établie la loi de distribution des probabilités pour le système A , on doit se poser la question des relations existant entre les descriptions canonique et microcanonique. Ici intervient à nouveau la notion de limite thermodynamique. Dans les cas les plus usuels, elle est définie en faisant tendre vers l'infini la taille du

²⁰Comme on l'a vu, eq. (1.5), la règle générale est que le nombre d'états accessibles augmente exponentiellement avec l'énergie, la puissance étant, essentiellement, le nombre de particules du système.

²¹De ce point de vue, on peut dire que la fonction de partition Z_c est au système canonique ce que la fonction d'onde est à un système quantique situé dans un état pur. Par ailleurs, en statistique quantique, Z_c est la trace de l'opérateur densité.

système. Par exemple, pour un fluide enfermé dans une boîte de volume V et contenant N particules, la limite thermodynamique s'exprime comme :

$$N \rightarrow +\infty, \quad V \rightarrow +\infty, \quad \rho = \frac{N}{V} = \text{C}^{\text{ste}} . \quad (1.57)$$

Dans cette limite, les variables internes de A (l'énergie canonique par exemple) ne fluctuent plus ; toutes les valeurs moyennes s'identifient d'elles-mêmes aux variables aléatoires ($\langle E \rangle \equiv E$, *etc.*) qui, *de facto*, deviennent des variables certaines et toutes les relations connues de la thermodynamique sont retrouvées. L'énergie libre de Helmholtz est une grandeur extensive, fonction de T , V et N qui se déduit de la fonction énergie $E(S, V, N)$ par une transformation de Legendre. Supposer que la L. T. existe, c'est très précisément admettre l'existence d'une fonction (intensive) F_{LT} telle que :

$$\lim_{N \rightarrow +\infty} \frac{1}{N} F(T, V, N) = F_{LT}(T, \frac{1}{\rho}) . \quad (1.58)$$

De façon équivalente : l'extensivité de l'énergie libre F exige – selon (1.52) – que $[Z_c(T, V, N)]^{1/N}$ ait une limite quand $N \rightarrow +\infty$.

Après que la limite thermodynamique a été prise, le système canonique a une énergie déterminée, correspondant à la limite de sa valeur la plus probable, E_{max} . Si on introduit provisoirement l'indice μc pour rappeler la relation entre température et entropie dans l'ensemble microcanonique :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V = \frac{1}{T_{\mu c}} , \quad (1.59)$$

ce qui met en évidence la fonction $T_{\mu c}(E)$, on voit que le système macrocanonique, à l'équilibre et une fois prise la L. T., est à la température $T_{\mu c}(E_{\text{max}}) = T$, où T désigne toujours la température du thermostat.

En pratique, la L.T. n'est évidemment jamais atteinte au sens strict, mais il suffit, pour qu'elle ait un sens physique, que la taille du système A soit suffisamment grande²². Notons toutefois que l'ordre des limites est essentiel : on a posé par hypothèse que A était petit devant A' , ce qui a autorisé le développement conduisant à (1.49), et c'est *ensuite* que l'on prend la limite de la taille infinie pour A . De tels procédés sont omniprésents en Physique, où tout est toujours une question d'échelles pertinentes.

L'ensemble grand-canonique s'introduit naturellement quand on considère un système physique ouvert, A , qui peut échanger librement ses particules (gaz dans un récipient poreux, mélange de deux fluides, *etc.*) avec un milieu extérieur à température fixe, T , et formé des mêmes particules ; ce dernier constitue à la fois un thermostat et un réservoir de particules. Les variables externes sont maintenant, usuellement, la température T , le volume, V et le potentiel chimique, μ . En outre, le formalisme correspondant introduit naturellement des outils très commodes²³ même pour les systèmes fermés : le passage à la limite thermodynamique dans l'ensemble grand-canonique fait basculer le nombre de particules, N , du statut de variable aléatoire à celui de variable certaine ; on peut alors identifier un système ouvert contenant *en moyenne* $\langle N^{(o)} \rangle$ particules à un système fermé dont le nombre de particules, N , est fixé et égal à $\langle N^{(o)} \rangle$. On peut d'ailleurs reprendre le même raisonnement pour les ensembles microcanonique et canonique à propos de l'énergie ; il est souvent plus commode de considérer l'ensemble canonique, même si A est en fait un système isolé, pour calculer ses grandeurs thermodynamiques, Z_c jouant alors le rôle d'une fonction caractéristique.

Des arguments du même type que ceux utilisés pour la description canonique permettent d'obtenir la probabilité de trouver A dans l'état s d'énergie E_s et contenant N_s particules :

$$P_s = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(E_s - \mu N_s)} , \quad (1.60)$$

²²De la même façon, on verra par la suite qu'un point critique est caractérisé par le fait que certaines fonctions thermodynamiques y possèdent une singularité, au sens mathématique du terme, par exemple une divergence. Il est clair que dans la pratique expérimentale, on ne met jamais en évidence un "infini", parce que la taille de l'échantillon est forcément finie.

²³Il s'agit en fait de ce que l'on appelle généralement les fonctions caractéristiques, ou fonctions génératrices, en théorie des probabilités, obtenues par transformation de Fourier ou de Laplace des lois de distribution ; ces fonctions permettent de calculer commodément les valeurs moyennes des puissances de la variable aléatoire ("moments").

où Ξ , facteur de normalisabilité des probabilités, est la fonction de partition grand-canonique, somme sur les états à nombre quelconque de particules :

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_s e^{-\beta(E_s - \mu N_s)} = \sum_{N_s} Z_c(T, V, N_s) e^{\beta \mu N_s} . \quad (1.61)$$

La deuxième écriture montre que Ξ est une sorte de transformation de Laplace discrète avec un signe inversé. A partir de Ξ , on définit le grand potentiel $J(T, V, \mu)$ par :

$$J(T, V, \mu) = -k_B T \ln \Xi(T, V, \mu) \iff e^{-\beta J} = \sum_{N_s} Z_c(T, V, N_s) e^{\beta \mu N_s} , \quad (1.62)$$

qui est la généralisation de $F(T, V, N)$ au cas d'un système ouvert (comparer avec (1.52)).

Tout comme Z_c , Ξ joue un rôle central et permet d'exprimer simplement les valeurs moyennes. Ainsi, le nombre moyen de particules est donné par :

$$\langle N \rangle = \sum_s P_s N_s = \frac{1}{\Xi} \sum_s e^{-\beta(E_s - \mu N_s)} N_s = k_B T \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} . \quad (1.63)$$

De la même façon, la dérivation de (1.61) par rapport à β fournit la valeur moyenne de la combinaison $E - \mu N$; d'où :

$$\langle E \rangle = \mu \langle N \rangle - \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} . \quad (1.64)$$

Quant aux fluctuations, elles se calculent suivant :

$$\Delta N^2 = (k_B T)^2 \frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial \mu^2} , \quad \Delta E^2 = \left(\frac{\mu}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} - \frac{\partial}{\partial \beta} \right)^2 \ln \Xi . \quad (1.65)$$

Une fois prise la limite thermodynamique, on retrouve les relations thermodynamiques familières ; notamment on voit que $J(T, V, \mu) = F - \mu N = -PV$.

Enfin, l'ensemble isotherme – isobare correspond à un système fermé en contact avec un réservoir de pression, P , et une source de chaleur à la température T . Les variables sont alors P , T et N . La probabilité pour ce système d'être dans l'état s d'énergie E_s avec un volume compris entre V et $V + dV$ est trouvée sous la forme :

$$dP_s = \frac{1}{Y} e^{-\beta(E_s + PV)} dV , \quad (1.66)$$

où Y est la fonction de partition isotherme – isobare, qui peut s'exprimer comme suit à l'aide de la fonction de partition canonique :

$$Y(T, P, N) = \int dV Z_c(T, V, N) e^{-\beta PV} . \quad (1.67)$$

Le potentiel thermodynamique est maintenant l'énergie libre de Gibbs, G , définie comme (comparer avec (1.52) et (1.62)) :

$$G(T, P, N) = -k_B T \ln Y(T, P, N) \iff e^{-\beta G} = \int dV Z_c(T, V, N) e^{-\beta PV} . \quad (1.68)$$

1.7 Exemple : fonction de partition d'un fluide classique

Soit un fluide composé de N particules classiques identiques en interaction deux à deux. Le Hamiltonien H est :

$$H = \sum_{n=1}^N \frac{p_n^2}{2m} + H_{\text{int}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) . \quad (1.69)$$

La fonction de partition canonique, Z_c , s'obtient en faisant la somme des probabilités du genre $C^{\text{ste}} e^{-\beta H}$. Ici, les variables définissant l'état du système sont les positions et les impulsions, qui sont des variables continues : la somme sera donc une intégrale. Z_c est sans dimension : il convient donc d'introduire un facteur représentant

le “volume” de la cellule unité dans l'espace des phases, homogène à une action. Pour une seule particule à une dimension d'espace, ce volume δV est du genre $\delta x \delta p_x$; avec le principe d'incertitude de Heisenberg en arrière-plan, le choix traditionnel consiste à prendre $\delta V = h$, mais tout autre de même nature conviendrait autant puisqu'une constante multiplicative affectant Z_c ne change pas les prévisions physiques que l'on tire de la fonction de partition. Enfin, quoique les particules sont classiques (et donc en principe discernables puisque chacune a sa trajectoire), il n'y a pas lieu de considérer que l'échange de deux particules définisse un nouvel état du gaz. On peut retenir l'image suivante : en Mécanique Quantique, l'indiscernabilité résulte de l'impossibilité de suivre les particules sur des trajectoires qui n'existent pas ; en Mécanique Statistique classique, les trajectoires existent mais on n'en fait rien : on ne peut pas (d'ailleurs on ne veut pas) suivre pour autant les particules. Dans ce dernier contexte, comme deux états qui ne diffèrent que par l'une quelconque des $N!$ permutations des particules doivent être considérés comme identiques, il convient d'introduire le facteur $1/N!$ devant la fonction de partition²⁴. Cette façon de faire écarte l'apparition du paradoxe de Gibbs.

Ces arguments étant admis, la fonction de partition canonique est²⁵ :

$$Z_c = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N} r e^{-\beta H_{\text{int}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)} \int d^{3N} p e^{-\beta \sum_{n=1}^N \frac{p_n^2}{2m}} . \quad (1.70)$$

Les intégrales gaussiennes sur les impulsions peuvent être effectuées ; ceci fait, on obtient :

$$Z_c = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} (2\pi m k_B T)^{3N/2} \int d^{3N} r e^{-\beta H_{\text{int}}} \equiv \frac{Q_N}{N! \lambda_{\text{Th}}^{3N}} \quad (\lambda_{\text{Th}} = h/\sqrt{2\pi m k_B T}) . \quad (1.71)$$

λ_{Th} est la longueur d'onde thermique, longueur d'onde associée au sens de de Broglie pour une particule ayant une énergie cinétique de l'ordre de l'énergie $k_B T$. λ_{Th} joue un rôle important pour élucider la nature (classique ou quantique) d'un fluide. Si ρ désigne la densité (nombre de particules par unité de volume, $\rho^{-1/3}$ donne l'ordre de grandeur de la distance moyenne entre particules ; si $\lambda_{\text{Th}} \rho^{1/3} \ll 1$, le fluide peut être traité classiquement : ce n'est donc jamais le cas si la température est abaissée suffisamment²⁶. Pour un gaz parfait, l'interaction H_{int} est identiquement nulle et l'intégrale d'espace donne simplement V^N ; d'où l'écriture traditionnelle de Z_c pour un gaz parfait classique :

$$Z_c = Z_{c,\text{GP}} \frac{Q_N}{V^N} , \quad Z_{c,\text{GP}} = \frac{V^N}{N! h^{3N}} (2\pi m k_B T)^{3N/2} = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda_{\text{Th}}^3} \right)^N . \quad (1.72)$$

L'intégrale Q_N s'appelle somme (ou intégrale) de configuration. Pour les systèmes de particules en interaction, la détermination de Q_N constitue l'enjeu majeur ; sauf dans le cas exceptionnel des modèles dits solubles, on ne connaît que des approximations (analytiques ou numériques) de Q_N .

Pour le gaz parfait, en utilisant la formule de Stirling $\ln N! \simeq N \ln N - N$, (1.72) donne l'énergie libre :

$$F_{c,\text{GP}} = N k_B T \log(\rho \lambda_{\text{Th}}^3) - N k_B T , \quad (\rho = N/V) . \quad (1.73)$$

Tout ce qui précède a été fait dans la limite classique. Dans le cas quantique, le calcul est évidemment plus compliqué ; son point de départ est :

$$Z_c = \text{Tr} e^{-\beta H} , \quad (1.74)$$

où Tr est l'opération de trace sur tous les états possibles à N particules, états qui sont soit symétriques dans l'échange de deux particules (bosons), soit antisymétriques (fermions). Pour des particule de spin J sans interactions mutuelles, il n'est pas difficile de montrer que Z_c peut se mettre sous la forme d'un développement en puissances de la constante de Planck :

$$Z_{c,\text{quantique}} = Z_{c,\text{classique}} g^N \left[1 \pm \frac{1}{2^{5/2} g} \left(\frac{\lambda_{\text{Th}}}{d} \right)^3 + \dots \right]^N . \quad (1.75)$$

²⁴Après tout, on est bel et bien dans l'incapacité d'établir la relation “historique” entre deux tels états “permutés” (l'un peut résulter d'une succession de collisions transformant peu à peu le premier). Il est certain en tout cas que, dans l'impossibilité d'attribuer un numéro d'identification aux N particules, la logique impose de ne pas compter plusieurs fois le “même” état. Si le problème est pris par l'autre bout (par la statistique quantique), la même conclusion s'impose, cette fois pour des raisons de principe.

²⁵Toutes les bornes d'intégration sont $\pm\infty$.

²⁶On retrouve une fois encore la prééminence des fluctuations quantiques à température suffisamment basse.

où $d = \rho^{-1/3}$ est la distance moyenne entre deux particules, $g = 2J + 1$ est la dégénérescence de spin ; le signe + se réfère aux bosons, le signe – aux fermions. Le petit paramètre de développement apparaît bien comme étant le produit $\rho\lambda_{\text{Th}}^3$ et traduit en quelque sorte le recouvrement des fonctions d'onde des particules²⁷. La première correction peut être interprétée comme un “potentiel quantique”, w , effectif seulement pour deux particules ayant la même projection de spin, et donné par (m est la masse d'une particule) :

$$w(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -k_{\text{B}}T \ln \left[1 \pm e^{-\frac{m}{\hbar^2\beta}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)^2} \right] . \quad (1.76)$$

Ce potentiel est fortement répulsif aux courtes distances pour les fermions (trou de Fermi) et est au contraire attractif pour les bosons. Sa portée, égale à λ_{Th} , tend vers zéro à haute température et au contraire diverge quand $T \rightarrow 0$. L'une des conséquences du caractère attractif ou répulsif de w est la double inégalité suivante pour l'énergie moyenne :

$$\langle E_{\text{bosons}} \rangle < \langle E_{\text{classique}} \rangle < \langle E_{\text{fermions}} \rangle . \quad (1.77)$$

1.8 Principe variationnel pour l'énergie libre

Il s'agit de montrer l'existence d'un “principe” variationnel pour l'énergie libre, tout comme il en existe un en Mécanique Quantique pour l'énergie. Ce principe découle de l'inégalité :

$$S \equiv -k_{\text{B}} \sum_{n=1}^N P_n \ln P_n \leq -k_{\text{B}} \sum_{n=1}^N P_n \ln P'_n \equiv S' , \quad (1.78)$$

où $\{P_n\}$ et $\{P'_n\}$ désignent deux distributions de probabilités normalisées. S' “mélange” les $\{P_n\}$ et les $\{P'_n\}$ et n'est donc pas une entropie (statistique). L'inégalité (1.78) se démontre à partir de $\ln x \leq (x - 1)$ et devient une égalité si et seulement si $\{P_n\} = \{P'_n\}$. En effet, l'inégalité (1.78) est équivalente à :

$$\sum_{n=1}^N P_n \ln \frac{P'_n}{P_n} \leq 0 \quad ; \quad (1.79)$$

Or :

$$\sum_{n=1}^N P_n \ln \frac{P'_n}{P_n} \leq \sum_{n=1}^N P_n \left(\frac{P'_n}{P_n} - 1 \right) = 0 . \quad (1.80)$$

Prenons pour $\{P'_n\}$ la distribution canonique ; il vient :

$$S \equiv -k_{\text{B}} \sum_{n=1}^N P_n \ln P_n \leq -k_{\text{B}} \sum_{n=1}^N P_n \ln (Z_c^{-1} e^{-\beta E_n}) . \quad (1.81)$$

En développant le membre de droite, on en déduit :

$$F \geq F_c , \quad (1.82)$$

avec²⁸ $F = \langle E \rangle - TS$ et $F_c = -k_{\text{B}}T \ln Z_c$. Ainsi, l'énergie libre de Helmholtz F calculée avec n'importe quelle distribution de probabilités est toujours supérieure ou égale à l'énergie libre F_c calculée pour l'ensemble canonique.

Ceci permet de définir le principe d'une méthode variationnelle, quand on ne sait pas calculer exactement F . Par exemple, on peut considérer une famille d'énergies libres d'essai, $F_{\text{essai}}(\{\lambda_j\})$ choisies sur des arguments physiques, et dépendant d'un ou plusieurs paramètres $\{\lambda_j\}$; la “meilleure” énergie libre de cette famille – au sens de la méthode variationnelle – sera celle qui donnera le minimum absolu pour F_{essai} . La condition de minimisation fournit les valeurs $\{\lambda_{\text{opt}}\}$ des paramètres flottants, définissant une et une seule énergie libre approchée F_{opt} que l'on manipule ensuite comme une énergie libre exacte.

²⁷On sait qu'en l'absence de recouvrement, le postulat de symétrisation est sans effet, d'où la disparition de la distinction bosons - fermions.

²⁸La moyenne $\langle E \rangle$ est calculée avec les $\{P_m\}$.

Chapitre 2

Stabilité de l'équilibre. Fluctuations à l'équilibre

Il s'agit ici d'exploiter la notion de stabilité de l'équilibre pour en déduire quelques inégalités importantes [5] ; l'un des points les plus importants à retenir est que la stabilité d'une situation doit être analysée à l'aide du bon potentiel thermodynamique, à choisir en fonction des conditions imposées au système. Par la suite seront établies des relations étroites entre les fluctuations des grandeurs internes et les coefficients thermodynamiques usuels ; on verra d'ailleurs plus loin que ces derniers ne sont rien d'autre que des fonctions de réponse, au sens de la théorie de la réponse linéaire.

2.1 Stabilité de l'équilibre et conséquences

Soit un système fermé A d'énergie $E(S, V, N)^1$, en interaction purement thermique avec une source de chaleur à la température T_0 . On a vu précédemment que, en pareil cas, c'est l'énergie libre de Helmholtz, F , qui donne le sens d'évolution à partir d'un état hors d'équilibre ; en corollaire, c'est ce potentiel, F , qui est *minimum* à l'équilibre dans ces conditions, et, pour tout écart au voisinage de l'équilibre, la variation de F doit être positive :

$$\delta F > 0 \quad \text{au voisinage de l'équilibre} . \quad (2.1)$$

En revenant à la définition $F = E - T_0 S$, la condition précédente s'écrit² :

$$\delta F \equiv \delta E - T_0 \delta S = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{\text{eq}} \delta S + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_{\text{eq}} \delta S^2 + \dots - T_0 \delta S > 0 , \quad (2.2)$$

où l'indice eq signifie que les dérivées doivent être calculées sur l'état d'équilibre. Compte tenu de la relation $\partial E / \partial S = T$ et du fait que, à l'équilibre, la température T du système est égale à celle de la source, tous les termes linéaires s'annulent – comme il se doit. Le développement de δF commence donc par le terme quadratique et la condition de stabilité s'énonce tout simplement :

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_{\text{eq}} > 0 \quad \iff \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{\text{V}} > 0 . \quad (2.3)$$

Comme³ $C_V = (\partial E / \partial T)_V = T(\partial S / \partial T)_V$, la condition de stabilité donne :

$$C_V > 0 . \quad (2.4)$$

¹Pour simplifier les notations, le nombre N de particules, fixé une fois pour toutes, est sous-entendu dans la suite.

² A est en interaction purement thermique avec le réservoir, il n'y a donc pas de terme de travail dans la variation d'énergie δE . En outre, le système étant supposé fermé, il n'y a pas de contribution μdN à la variation d'énergie.

³Ceci résulte de l'identité thermodynamique fondamentale $dE = TdS - PdV$; quand le volume est maintenu constant dV est nul, $\delta E = T\delta S = T(\partial S / \partial T)_V \delta T \equiv (\partial E / \partial T)_V \delta T$

Pour un système thermodynamiquement stable, la capacité calorifique est donc nécessairement positive.

Le même type de raisonnement peut être fait à propos d'un système A en contact avec un milieu constituant une source de chaleur à la température T_0 et un réservoir de pression fixant la pression à la valeur P_0 . Dans ces conditions, le potentiel thermodynamique est l'énergie libre de Gibbs, $G = E - T_0 S + P_0 V$, qui est minimum à l'équilibre. La variation de G , au voisinage de l'équilibre est :

$$\begin{aligned} \delta G &\equiv \delta E - T_0 \delta S + P_0 \delta V \\ &= \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{\text{eq}} \delta S + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{\text{eq}} \delta V + \text{termes quadratiques} - T_0 \delta S + P_0 \delta V . \end{aligned} \quad (2.5)$$

Sachant que $(\partial E / \partial S)_V = T$, $(\partial E / \partial V)_S = -P$ et qu'à l'équilibre $T = T_0$, $P = P_0$, tous les termes linéaires s'annulent comme attendu. Le développement de la variation de G près de l'équilibre commence donc aux termes quadratiques :

$$\delta G = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_{\text{eq}} \delta S^2 + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \right)_{\text{eq}} \delta S \delta V + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{\text{eq}} \delta V^2 + \dots . \quad (2.6)$$

La forme quadratique doit être positive quelles que soient les (petites) variations δS et δV ; ceci impose d'une part que la dérivée $(\partial^2 E / \partial S^2)_{\text{eq}}$ soit positive, ce que l'on sait déjà puisque $C_V > 0$ ($\partial^2 E / \partial S^2 = \partial T / \partial S = T / C_V > 0$), et que d'autre part le discriminant suivant soit négatif :

$$\left[\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \right)_{\text{eq}} \right]^2 - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{\text{eq}} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_{\text{eq}} < 0 . \quad (2.7)$$

À partir de cette inégalité, un calcul sans difficulté donne ([5], § 21) :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0 . \quad (2.8)$$

Le coefficient de compressibilité isotherme κ_T (qui est une grandeur intensive), est défini comme :

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T . \quad (2.9)$$

D'après (2.8), c'est donc une quantité positive : tout naturellement, un système n'est stable que si l'augmentation de la pression à température constante s'accompagne d'une diminution du volume, et inversement. Dans le cas contraire, clairement, le système aurait tendance à s'effondrer sur lui-même.

2.2 Fluctuations d'une grandeur interne

2.2.1 Généralités

On a rappelé dans le chapitre précédent les liens existant entre la Thermodynamique d'une part et la Mécanique Statistique d'autre part. En particulier, certaines grandeurs considérées par la première apparaissent en tant que valeurs *moyennes* dans la seconde. C'est l'aspect macroscopique (ou au moins mésoscopique) des systèmes étudiés qui donne une substance physique aux grandeurs de la Thermodynamique et permet d'identifier les unes et les autres : c'est bien parce qu'un corps macroscopique possède un très grand nombre de degrés de liberté qu'une grandeur comme l'énergie E d'un système canonique, est "presque toujours" égale à sa valeur moyenne, $\langle E \rangle$. Il n'en demeure pas moins que l'énergie de ce système – qui n'est pas isolé puisque, par définition, il est couplé à un grand système (le thermostat) – n'est pas constante dans le temps, mais effectue des petites excursions de part et d'autre de sa valeur moyenne – ce sont les fluctuations. Il est donc naturel de se poser la question de leur description quantitative, et aussi de savoir s'il existe des situations physiques où elles peuvent devenir importantes au point de dominer complètement le comportement du système étudié. La réponse à cette question est positive : on verra qu'un système près d'un point critique est justement le siège de fluctuations *divergentes* ; ce dernier caractère est précisément le symptôme de l'hésitation du système entre plusieurs phases.

Au voisinage d'un point d'équilibre ordinaire, on sent bien que la régression des fluctuations⁴ est étroitement liée à la notion de stabilité de l'équilibre. Par abus de langage, on peut même dire qu'un système entreprenant une fluctuation est rappelé vers l'équilibre par une "force" dirigée dans le bon sens, exactement comme un oscillateur mécanique n'est stable que s'il se promène dans le voisinage d'un creux de potentiel. En outre, on sent également que ce qui empêche une fluctuation de se développer est une sorte de dissipation au sens large qui définit un "coût" à payer, tout comme un oscillateur amorti revient à l'équilibre parce qu'une force agit dans le bon sens et parce qu'il existe par ailleurs un frottement capable de dissiper l'énergie (mécanique) initialement contenue dans l'écart initial. Ceci étant réalisé, on devine un lien profond entre fluctuation et dissipation (l'une ne va pas sans l'autre⁵), qui sera décrit de façon tout à fait générale par des relations précises traduisant ce que l'on appelle le théorème de fluctuation - dissipation – et ses nombreux avatars.

Alors que tous les ensembles donnent les mêmes résultats physiques les valeurs moyennes à la limite thermodynamique, l'analyse des fluctuations exige au contraire que l'on précise le contexte du système. Il est clair que l'on ne peut étudier les fluctuations du nombre de particules si le système est enfermé dans une boîte parfaitement close. Pour observer les fluctuations de N , il faut ouvrir le système, en le mettant en contact avec un réservoir de particules fixant le potentiel chimique μ à une valeur parfaitement déterminée. Par ailleurs, la fluctuation de N , ΔN , n'a de signification que par référence à un volume donné, V . Au total, l'ensemble adapté à cette situation est l'ensemble grand-canonique. Une façon commode de visualiser ce cas est d'imaginer le système d'intérêt comme une (petite) partie d'un grand système à l'équilibre, supposé aussi grand que l'on veut.

Dans ce dernier cas, l'une des grandeurs intensives est la température T , qui n'a de sens que statistique, au contraire de l'énergie, par exemple, qui est définie en soi indépendamment du nombre de degrés de liberté d'un système. D'un point de vue formel, ces grandeurs (T, μ, \dots) apparaissent comme des multiplicateurs de Lagrange et ont donc une valeur certaine, dénuée par nature de toute fluctuation. Pourtant, on se doute que si l'on place un thermomètre au sein du grand système, son indication – mesurée par référence à une graduation définie relativement à des valeurs moyennes (celle du volume de mercure notamment) – va fluctuer dans le temps, ou d'un endroit à l'autre [1]. Ces fluctuations existent, en effet, et reflètent les petites variations des grandeurs mécaniques qui définissent l'état macroscopique de l'appareil. Par exemple, pour un système en contact avec un réservoir de température et de pression, les deux variables mécaniques énergie et volume fluctuent ; à chaque couple (E, V) donné, on peut associer une température T et une pression P déterminées, dont les valeurs sont celles qu'aurait le système dans la situation microcanonique d'équilibre. Les relations usuelles :

$$\delta E = \delta Q - P\delta V \quad \delta Q = C_V\delta T + l\delta V \quad (2.10)$$

sont donc valides et permettent d'écrire :

$$\delta T = \frac{1}{C_V} [\delta E + (P - l)\delta V] . \quad (2.11)$$

Le calcul de $\langle \delta E^2 \rangle$, $\langle \delta V^2 \rangle$ et $\langle \delta E \delta V \rangle$ permet alors de trouver $\langle \delta T^2 \rangle$, qui donne quantitativement les fluctuations de l'indication du thermomètre.

Une dernière question se pose : à partir de quand un système est-il macroscopique ? Il n'y a pas de réponse universelle, car tout dépend finalement du degré de précision souhaité, défini non dans l'absolu mais relativement à un type d'expériences menées avec un appareil de précision connue. Comme on va le voir, pour $N \gg 1$, les fluctuations relatives décroissent comme $N^{-1/2}$, ce qui est une décroissance *très lente*. Alors que pour N déjà grand ($N = 10^4$), les fluctuations sont loin d'être négligeables (de l'ordre du %), l'énormité du nombre de constituants, même pour un "petit" corps macroscopique, assure qu'une très grande précision est facilement accessible.

2.2.2 Le théorème de la limite centrale (T. L. C.)

Ce théorème, dont on va donner une démonstration semi-rigoureuse avec des hypothèses contraignantes, joue un rôle capital dans toutes les théories de nature statistique. L'existence de ce théorème permet de comprendre l'omniprésence de la distribution gaussienne.

⁴Le retour à l'équilibre impose que les fluctuations ne se développent pas mais "ont plus de chance" de décroître que de croître.

⁵Tout comme, pour une particule brownienne, cela n'a pas de sens d'introduire, comme on le voit parfois, une force fluctuante mais pas de force de frottement.

Soit N variables aléatoires continues $\{x_n\}_n$ indépendantes, distribuées chacune suivant une loi (densité⁶) $p_n(x)$, suffisamment régulière pour que la variance existe⁷ ; sans restreindre la généralité, on peut supposer que chaque variable est centrée, *i. e.* de moyenne nulle, et on note σ_n^2 la variance de x_n :

$$\langle x_n \rangle \equiv \int dx p_n(x) x = 0 \quad \langle x_n^2 \rangle \equiv \int dx p_n(x) x^2 = \sigma_n^2 . \quad (2.12)$$

La somme $X_N = \sum_{n=1}^N x_n$ est évidemment elle-même une variable aléatoire, distribuée suivant une loi (pour l'instant inconnue) $P_N(X)$. $P_N(X)$ est une fonction dont on peut toujours écrire l'expression, en convoluant les différentes distributions $p_n(x)$. En pratique, ceci n'est viable que si N est petit, une situation dans laquelle $P_N(X)$ dépend fortement des détails spécifiant chaque $p_n(x)$. Au total, pour N petit, la fonction $P_N(X)$ est ce qu'elle est et n'a certainement aucun caractère universel.

En revanche, pour $N \gg 1$, un résultat remarquable survient : quelles que soient les fonctions $p_n(x)$ munies d'une variance finie, $P_N(X)$ tend vers une distribution gaussienne – c'est le théorème de la limite centrale.

On note d'abord que, toutes les variables $\{x_n\}_n$ étant centrées :

$$\langle X_N \rangle = 0 , \quad \sigma_N^2 = \langle X_N^2 \rangle - \langle X_N \rangle^2 = \langle X_N^2 \rangle = \sum_{n=1}^N \sigma_n^2 . \quad (2.13)$$

Les $\{\sigma_n\}$ sont *a priori* des nombre d'ordre 1 ; $\langle X_N^2 \rangle$ est donc en gros égal à N , c'est-à-dire que l'écart-type de X est égal à \sqrt{N} , en ordre de grandeur. Par ailleurs, les variables x_n étant indépendantes par hypothèse, la probabilité d'avoir une suite donnée $\{x_1, x_2, \dots, x_n\}$ est le produit des probabilités relative à chaque variable. La somme des $\{x_n\}$ prend la valeur X avec une densité $P_N(X)$ obtenue en sommant sur toutes les possibilités sous la contrainte que, précisément la somme est égale à X ; en introduisant la fonction δ de Dirac, ceci conduit à l'écriture :

$$P_N(X) = \int dx_1 \int dx_2 \dots \int dx_N p_1(x_1) p_2(x_2) \dots p_N(x_N) \delta(X - \sum_{n=1}^N x_n) . \quad (2.14)$$

Maintenant, on représente la fonction δ à l'aide de la relation connue :

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{itx} dt , \quad (2.15)$$

ce qui transforme (2.14) en :

$$P_N(X) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-itX} \int dx_1 \int dx_2 \dots \int dx_N p_1(x_1) p_2(x_2) \dots p_N(x_N) e^{it(x_1+x_2+\dots+x_N)} ; \quad (2.16)$$

cette expression met en évidence le produit des N fonctions caractéristiques :

$$\phi_n(t) = \int dx e^{itx} p_n(x) , \quad (2.17)$$

dont chacune d'entre elles démarre comme suit :

$$\phi_n(t) = 1 - \frac{1}{2} \sigma_n^2 t^2 + \dots . \quad (2.18)$$

P_N apparaît alors sous la forme d'une intégrale de Fourier :

$$P_N(X) = \frac{1}{2\pi} \int dt e^{-itX} \prod_{n=1}^N \phi_n(t) = \frac{1}{2\pi} \int dt e^{-itX} \prod_{n=1}^N \left(1 - \frac{1}{2} \sigma_n^2 t^2 + \dots \right) . \quad (2.19)$$

⁶On laisse de côté les situations exotiques où, en plus d'une densité continue ou atomique, existe ce que l'on appelle une mesure singulière continue.

⁷Cette hypothèse, essentielle, exclut donc les lois larges du genre Cauchy (Lorentzienne) et, plus généralement les lois de Lévy qui décroissent suivant une loi-puissance à l'infini $\sim x^{-\mu}$, avec $\mu \leq 3$. Pour une introduction, voir [6].

En développant le produit et en n'écrivant que les termes en t^2 au plus, il vient⁸ :

$$P_N(X) = \frac{1}{2\pi} \int dt e^{-itX} \left[1 - \frac{t^2}{2} \sum_{n=1}^N \sigma_n^2 + \mathcal{O}(t^3) \right]. \quad (2.20)$$

Il s'agit maintenant de trouver la forme asymptotique de P_N quand $N \gg 1$. Dans ce cas, puisque l'écart-type de X est d'ordre $\sqrt{N} \gg 1$, l'intégrale est dominée par le voisinage $t \approx 0$, plus précisément par les valeurs de t telles que $|t| \lesssim 1/\sqrt{N} \ll 1$; ceci autorise à retenir seulement les termes en t^2 . En outre, comme en dehors du voisinage de l'origine ainsi défini l'intégrand est quasi-nul, il n'y a aucun dommage à remplacer $1 - x^2$ par e^{-x^2} ; ainsi on trouve :

$$P_N(X) \simeq \frac{1}{2\pi} \int dt e^{-itX} e^{-(t^2/2) \sum_{n=1}^N \sigma_n^2}. \quad (2.21)$$

Dans la limite $N \gg 1$, $P_N(X)$ apparaît comme la transformée de Fourier d'une gaussienne, c'est donc une gaussienne, dont la moyenne est nulle et la variance égale à $\sum_{n=1}^N \sigma_n^2$, conformément à (2.13) :

$$P_N(X) \simeq \frac{1}{[2\pi \sum_{n=1}^N \sigma_n^2]^{1/2}} \exp \left[-\frac{X^2}{2 \sum_{n=1}^N \sigma_n^2} \right]. \quad (2.22)$$

En quelque sorte, la loi de Gauss⁹ est une loi "attractive", vers laquelle convergent les lois de distribution des sommes d'un grand nombre de variables aléatoires indépendantes, pourvu que la variance de chacune d'entre elles soit finie : cet énoncé constitue le théorème de la limite centrale, dans sa version la plus simple. Bien évidemment, si chaque p_n est une gaussienne, alors P_N est exactement une gaussienne, quel que soit N , l'équation (2.22) devenant une égalité stricte. La fonction de Gauss est un point fixe stable de l'opération convolution.

Ce théorème peut être généralisé de plusieurs façons, notamment dans le cas de variables corrélées, pourvu que les corrélations soient "à courte portée". Il explique en tout cas l'émergence très fréquente de la loi normale (d'où le nom de celle-ci) : dès que l'on additionne des variables aléatoires banales (mais ayant une variance finie), leur somme est à peu près gaussienne, l'approximation étant d'autant meilleure que le nombre de ces variables est élevé¹⁰.

Remarque

La fonction caractéristique $\phi(t)$ d'une densité de probabilité (ou d'une distribution "atomique", $p(x) = \sum_{k \in K} p_k \delta(x - x_k)$) est définie comme :

$$\phi(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{itx} p(x) dx \equiv \langle e^{itx} \rangle. \quad (2.23)$$

Dans l'hypothèse¹¹ où ϕ a un développement en série entière convergent sur \mathbb{R} , on peut écrire :

$$\phi(t) = \sum_{n=0}^{+\infty} M_n \frac{(it)^n}{n!}, \quad (2.24)$$

où les $M_n \equiv \langle x^n \rangle$ sont appelés les moments de p ; ϕ est donc aussi la fonction génératrice des moments. Il est également utile de définir la fonction ψ ¹² :

$$\psi(t) = \ln \phi(t) = \ln \langle e^{itx} \rangle \iff e^{\psi(t)} = \langle e^{itx} \rangle. \quad (2.25)$$

⁸Si les p_n sont paires en x , le premier terme non écrit est $\mathcal{O}(t^4)$.

⁹aussi appelée "loi normale".

¹⁰Même pour des petites valeurs de N , l'approximation gaussienne inspirée par le T. L. C. est tout à fait remarquable : l'histogramme de la somme de quelques (5, 6) variables indépendantes distribuées suivant des lois quelconques (mais ayant une variance finie), présente déjà une similitude surprenante avec la loi normale. D'ailleurs, ce fait est couramment utilisé en pratique : une façon rapide et efficace d'engendrer numériquement une variable "gaussienne" est de faire la somme de quelques nombres aléatoires distribués suivant une loi uniforme. À l'inverse, il faut se souvenir que le T. L. C. ne vaut que pour "la plupart" des valeurs de la somme X (ce que l'on appelle les valeurs *typiques*) ; ceci veut dire que loin du centre de la distribution cette dernière peut, selon les cas, présenter des écarts pertinents par rapport à la gaussienne prévue par le théorème limite. Il en résulte alors que les moments $\langle X^k \rangle$, k grand, peuvent ne pas présenter un comportement de type gaussien (pour une vraie gaussienne, tous les moments $k \geq 3$ se séduisent strictement des deux premiers).

¹¹C'est bien le cas pour une gaussienne, et d'une façon générale, pour toutes les lois étroites. À l'inverse, cette hypothèse est fautive pour les lois larges (Cauchy, Lévy, etc.). Une loi large se caractérise notamment par un exposant, donnant le comportement à l'infini ($p(x) \sim |x|^{-\mu}$ quand $x \rightarrow \infty$).

¹²La deuxième écriture de (2.25) est à rapprocher, à des détails près, de la définition d'une énergie libre ; par exemple : $e^{-\beta F} = \langle e^{-\beta H} \rangle$.

Le développement de Taylor de ψ près de $t = 0$ se construit facilement en combinant (2.24) avec le développement de $\ln(1+u) = u - u^2/2 + u^3/3 + \dots$. On trouve :

$$\psi(t) = M_1 \frac{(it)}{1!} + (M_2 - M_1^2) \frac{(it)^2}{2!} + (M_3 - 3M_1M_2 + 2M_1^3) \frac{(it)^3}{3!} + \dots \equiv \sum_{s=1}^{+\infty} C_s \frac{(it)^s}{s!} . \quad (2.26)$$

Les C_s sont appelés les cumulants, qui s'expriment à l'aide des moments ; les premiers sont :

$$C_1 = \langle x \rangle , \quad C_2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 , \quad C_3 = \langle x^3 \rangle - 3\langle x \rangle \langle x^2 \rangle + 2\langle x \rangle^3 . \quad (2.27)$$

Le second cumulant n'est donc rien d'autre que la variance. En raison du développement (2.26), ψ est appelée fonction génératrice des cumulants ; les nombres qui apparaissent en facteur des monômes des moments dans l'expression de $C_s (s \geq 2)$ sont tels que leur somme vaut zéro¹³. Pour la distribution gaussienne, on a :

$$\phi(t) = e^{it\langle x \rangle - \frac{1}{2}(\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2)t^2} \equiv e^{\psi(t)} . \quad (2.28)$$

Ainsi, pour la loi normale, ψ est un simple polynôme du second degré : tous les cumulants de la gaussienne sont donc nuls à partir du troisième inclus. Le théorème de Marcinkiewicz ([7], p. 36) affirme que ψ est soit un polynôme du second degré, soit une *série* ; il faut donc se garder de faire des approximations "sauvages" dans une fonction du type ψ : on prendrait le risque de mésaventures, comme celle d'obtenir des variances négatives ou, par reconstruction de la loi de probabilités à partir des cumulants, de trouver des probabilités négatives elles aussi. D'une façon générale, le fait qu'une densité de probabilité $p(x)$ est une grandeur définie positive donne à sa transformée de Fourier $\phi(t)$ des propriétés remarquables (pour quelques détails, voir [6]).

2.2.3 Application aux fluctuations d'une grandeur interne

L'invocation du T. L. C. en Mécanique Statistique permet d'affirmer que la distribution d'une variable interne est une loi normale. Par exemple, pour un système macroscopique parfait¹⁴ A couplé à une source de chaleur, l'énergie est une variable interne et est précisément la somme des énergies des N particules constituant A , N étant maintenant de l'ordre du nombre d'Avogadro, \mathcal{N} . E joue le rôle tenu précédemment par la variable X_N :

$$E_N = \sum_{n=1}^N \varepsilon_n , \quad (2.29)$$

où ε_n note l'énergie de la $n^{\text{ème}}$ particule de A . En conséquence, E est (asymptotiquement) une variable gaussienne telle que :

$$\langle E_N \rangle = N \langle \varepsilon_n \rangle , \quad \Delta E^2 \equiv \langle (E_N - \langle E_N \rangle)^2 \rangle = N \langle (\varepsilon_n - \langle \varepsilon_n \rangle)^2 \rangle . \quad (2.30)$$

Il est remarquable que ceci produit *ipso facto* l'extensivité de E et redonne le résultat connu suivant lequel les fluctuations relatives, $\Delta E / \langle E \rangle$, décroissent avec N comme $1/\sqrt{N}$.

Il est souvent commode d'introduire une densité d'énergie, $\varepsilon(\vec{r})$, définie comme :

$$\varepsilon(\vec{r}) = \sum_{n=1}^N \varepsilon_n \delta(\vec{r} - \vec{r}_n) , \quad (2.31)$$

où \vec{r}_n est le rayon-vecteur du point où se trouve la $n^{\text{ème}}$ particule, supposée ponctuelle. $\varepsilon(\vec{r})$ est bien la densité d'énergie, puisque, par intégration sur \vec{r} , on retrouve la moyenne $\langle E \rangle$. Ceci étant fait, la moyenne du carré de l'énergie est :

$$\langle E^2 \rangle = \int \int d^3r d^3r' \langle \varepsilon(\vec{r}) \varepsilon(\vec{r}') \rangle \quad (2.32)$$

et les fluctuations sont données par :

$$\Delta E^2 = \int \int d^3r d^3r' [\langle \varepsilon(\vec{r}) \varepsilon(\vec{r}') \rangle - \langle \varepsilon(\vec{r}) \rangle \langle \varepsilon(\vec{r}') \rangle] . \quad (2.33)$$

¹³Pour une variable non distribuée (certaine), tous les cumulants sont nuls sauf le premier, égal à la seule et unique valeur possible de cette variable.

¹⁴dont les constituants élémentaires sont sans interaction mutuelle, en dehors d'éventuelles collisions.

L'intégrand de (2.33) est typiquement une fonction d'autocorrélation.

Montrons maintenant la cohérence entre divers résultats obtenus précédemment. Comme on l'a vu au chapitre précédent :

$$\Delta E^2 \equiv \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z_c = \frac{\partial}{\partial \beta} (-\langle E \rangle) = -\frac{\partial T}{\partial \beta} \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = k_B T^2 \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} , \quad (2.34)$$

soit :

$$\Delta E^2 = k_B T^2 C_V \iff C_V = \frac{\Delta E^2}{k_B T^2} . \quad (2.35)$$

Ainsi, la capacité calorifique est directement liée aux fluctuations d'énergie, qui sont nécessairement positives, alors que la positivité de C_V a été établie par l'analyse de la stabilité de l'équilibre. En outre, (2.35) montre que le rapport C_V/k_B est simplement le carré du rapport $\Delta E/(k_B T)$. Ceci conduit au résultat très important : pour un système dont la capacité calorifique, exprimée en unité naturelle k_B , est d'ordre 1 (c'est alors forcément un système microscopique), la fluctuation d'énergie est d'ordre $k_B T$ (et réciproquement) :

$$C_V \sim k_B \iff \Delta E \sim k_B T . \quad (2.36)$$

À l'inverse, pour un système macroscopique loin d'un point critique, le nombre énorme de constituants élémentaires donne une valeur infime aux fluctuations. En effet, alors $C_V \sim N k_B$ et l'équation (2.35) donne alors $\Delta E^2 \sim N (k_B T)^2 \sim \langle E \rangle^2$, d'où $\Delta E/\langle E \rangle \sim N^{-1/2}$. Pour une mole de gaz parfait, on a précisément :

$$\frac{\Delta E}{\langle E \rangle} = \sqrt{\frac{2}{3N}} \simeq 10^{-12} . \quad (2.37)$$

Compte tenu des résultats ci-dessus la loi de répartition de l'énergie, dans la limite $N \gg 1$, est la gaussienne $P(E)$ [2] :

$$P(E) = P(\langle E \rangle) e^{-(E-\langle E \rangle)^2/(2k_B T^2 C_V)} , \quad P(\langle E \rangle) = \frac{1}{\sqrt{2\pi k_B T^2 C_V}} . \quad (2.38)$$

À partir de ceci, il est facile d'évaluer la probabilité d'observer une valeur de l'énergie située dans un intervalle donné. En particulier, on peut se faire une idée précise de l'importance numérique des fluctuations pour un système macroscopique : pour une mole de gaz parfait, à l'ambiante, la probabilité de trouver $|E - \langle E \rangle|/\langle E \rangle \geq 0.1\%$ vaut environ e^{-10^6} ([8], p. 61), un nombre incroyablement petit. Pour un système macroscopique, la gaussienne (2.38) est extraordinairement fine ; à la limite thermodynamique, c'est une fonction de Dirac, l'énergie passant du statut de variable aléatoire fluctuante à celui de variable certaine. Alors, valeur moyenne, valeur la plus probable ou valeur tout court sont une seule et même quantité : dans cette limite, les prévisions des ensembles micro-canonique et canonique sont bien les mêmes.

Pour l'ensemble grand-canonique, les fluctuations du nombre de particules sont reliées à la dérivée seconde du grand potentiel Ξ :

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = (k_B T)^2 \left(\frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial \mu^2} \right)_{V,T} \equiv k_B T \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{V,T} . \quad (2.39)$$

Tout comme les fluctuations d'énergie peuvent s'exprimer à l'aide d'une "susceptibilité" (la capacité calorifique, voir (2.35)), les fluctuations de N s'expriment naturellement en fonction du coefficient de compressibilité κ_T ([1] p. 750, [8] p. 62). La relation précise s'obtient aisément en utilisant l'égalité suivante :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,V} = -\frac{V^2}{N^2} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,N} , \quad (2.40)$$

qui se démontre comme suit. Dans la limite thermodynamique, l'énergie libre de Helmholtz satisfait la relation :

$$F(T, V, N) = N f(T, \frac{V}{N}) \equiv N f(T, v) . \quad (2.41)$$

En effet, F est une grandeur extensive : il doit donc exister une telle fonction f , qui n'est autre que l'énergie libre par particule, et qui ne peut dépendre que des grandeurs intensives T et $v = V/N$. Par ailleurs, par définition, on a :

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial N}\right)_{T,V} = \frac{\partial^2 F}{\partial N^2}, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N} = -\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}. \quad (2.42)$$

Par dérivations successives de (2.41), il est facile de démontrer que :

$$\frac{\partial^2 F}{\partial N^2} = \frac{V^2}{N^3} \frac{\partial^2 f}{\partial v^2}, \quad \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} = \frac{1}{N} \frac{\partial^2 f}{\partial v^2} \quad \Longleftrightarrow \quad \frac{\partial^2 F}{\partial N^2} = \frac{V^2}{N^2} \frac{\partial^2 F}{\partial V^2}. \quad (2.43)$$

Dans la limite thermodynamique, N et $\langle N \rangle$ coïncident ; compte tenu de (2.43), les relations thermodynamiques (2.42) s'écrivent donc :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N} = -\frac{\langle N \rangle^2}{V^2} \left(\frac{\partial\mu}{\partial\langle N \rangle}\right)_{T,V}, \quad (2.44)$$

Il en résulte que le coefficient de compressibilité isotherme κ_T :

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad (2.45)$$

a aussi l'expression :

$$\kappa_T = \frac{V}{\langle N \rangle^2} \left(\frac{\partial\langle N \rangle}{\partial\mu}\right)_{T,V}. \quad (2.46)$$

Par (2.39) la fluctuation de N a donc l'expression :

$$\Delta N^2 = k_B T \frac{\langle N \rangle^2}{V} \kappa_T. \quad (2.47)$$

Ceci établit autrement la positivité de κ_T , démontrée antérieurement en invoquant la stabilité de l'équilibre. (2.47) est un nouvel exemple de relation entre fluctuations (au premier membre) et fonction de réponse (représentée par κ_T au second). En ce qui concerne la fluctuation relative de N , elle vaut :

$$\frac{\Delta N}{\langle N \rangle} = \sqrt{k_B T \frac{\kappa_T}{V}}. \quad (2.48)$$

κ_T est une grandeur intensive (voir sa relation de définition (2.45)), $V \sim N$, donc $\Delta N/\langle N \rangle \sim N^{-1/2}$. Comme le volume est fixé dans l'ensemble grand-canonique, les fluctuations relatives de N sont aussi celles de la densité de particules, ρ . D'où :

$$\frac{\Delta\rho}{\langle\rho\rangle} = \sqrt{k_B T \frac{\kappa_T}{V}}. \quad (2.49)$$

Pour un fluide au point critique, $(\partial P/\partial V)_{N,T}$ est nul, le coefficient de compressibilité isotherme κ_T est infini, donc les fluctuations de densité divergent ; c'est ce que l'on appelle l'opalescence critique, visible à l'œil nu. Notons enfin, pour la suite, que la relation fondamentale pour l'énergie libre de Gibbs ($dG = -SdT + VdP + \mu dN$) donne $V = (\partial G/\partial P)_{N,T}$, soit $(\partial V/\partial P)_{N,T} = (\partial^2 G/\partial P^2)_{N,T}$; il en résulte que :

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_{N,T}. \quad (2.50)$$

Tout comme pour l'énergie, il est habituel de définir la densité de particules ρ :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{n=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_n), \quad (2.51)$$

qui permet de calculer la valeur moyenne du nombre de particules $\langle N \rangle$, et ses fluctuations :

$$\langle N \rangle = \int d^3r \rho(\vec{r}) \quad \Delta N^2 = \int \int d^3r d^3r' [\langle \rho(\vec{r})\rho(\vec{r}') \rangle - \langle \rho(\vec{r}) \rangle \langle \rho(\vec{r}') \rangle]. \quad (2.52)$$

À nouveau, l'intégrand est une fonction d'autocorrélation.

Enfin, la distribution de probabilité du nombre de particules est, toujours à condition que $N \gg 1$, la distribution gaussienne dont la variance est donnée par (2.39) :

$$P(N) = P(\langle N \rangle) e^{-(N - \langle N \rangle)^2 / [2k_B T (\partial \langle N \rangle / \partial \mu)_{V,T}]} . \quad (2.53)$$

On peut multiplier les exemples montrant la relation directe qui existe entre stabilité et positivité des fluctuations. Ainsi, considérant un système isotherme – isobare (dont le potentiel est G) et pour lequel le volume V est une grandeur interne, les fluctuations de volume, ΔV^2 , sont données par :

$$\Delta V^2 = (k_B T)^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Y}{\partial P^2} \right)_{T,N} \equiv -k_B T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_{T,N} . \quad (2.54)$$

Compte tenu de (2.50), il vient finalement (voir aussi [2] p. 300) :

$$\Delta V^2 = k_B T \langle V \rangle \kappa_T . \quad (2.55)$$

Tout comme C_V , le coefficient κ_T – qui doit être positif pour que l'équilibre soit stable – est relié aux fluctuations de la variable interne correspondante. C_V mesure l'aptitude du système à emmagasiner de l'énergie sous l'effet d'une petite variation de température ; κ_T mesure, en ce qui concerne le volume, la “sensibilité” du système à une modification de pression. Ces deux grandeurs sont des *susceptibilités*, appelées aussi généralement fonctions de réponse. On verra par la suite que la divergence des fonctions de réponse¹⁵ est le symptôme d'un point critique. Physiquement, la divergence d'une fonction de réponse signifie que le système devient extraordinairement sensible à la plus infime perturbation ; c'est pourquoi son état est alors qualifié de *critique*.

De la même façon, la positivité de ΔN^2 montre que la dérivée $(\partial \langle N \rangle / \partial \mu)_{V,T}$ est positive¹⁶ (voir (2.39)). Physiquement, ceci signifie que le système peut être en équilibre avec un réservoir lui injectant des particules ; dans le cas contraire, le système serait une sorte de “trou noir” et, avide de toute particule extérieure, constituerait un puits sans fond de matière.

D'une façon générale, toutes les fluctuations relatives sont de la forme :

$$\frac{\Delta X}{\langle X \rangle} = \frac{C}{\sqrt{N}} A^a , \quad (2.56)$$

où A désigne un coefficient thermodynamique élevé à une certaine puissance et C une constante (voir par exemple (2.35), (2.48) et (2.55)). Si donc les fluctuations de X divergent en un point critique, c'est que le coefficient thermodynamique correspondant présente lui-aussi une divergence.

Remarque

La stabilité de l'équilibre se jauge au(x) signe(s) des *bonnes* dérivées secondes. Dans le cas de l'énergie libre de Gibbs, G , on a pu en déduire que κ_T est positif ; comme $\kappa_T = -(\partial^2 G / \partial P^2)$, il en résulte que la dérivée seconde de G par rapport à sa variable “naturelle” P est *négative*. De la même façon, on voit que la dérivée seconde de F par rapport à T est également négative puisque C_V est positive¹⁷. Ceci est général : les propriétés de stabilité se mesurent non pas aux signes des dérivées des potentiels par rapport à leurs variables naturelles, mais à ceux des *bonnes* dérivées¹⁸ par rapport aux grandeurs *internes*, donc fluctuantes. La signification de cette affirmation est d'ailleurs bien claire physiquement : dire qu'un système est en équilibre *stable*, c'est dire que toute fluctuation spontanée doit régresser ; techniquement, ceci implique que les potentiels thermodynamiques ont leur concavité vers le haut vis-à-vis des variables fluctuantes, tout comme un potentiel mécanique stable présente un “creux” à une position d'équilibre stable.

¹⁵Pour la transition para – ferromagnétique, c'est évidemment la susceptibilité magnétique, χ , qui est infinie.

¹⁶Cette dérivée peut d'ailleurs elle aussi être considérée comme une susceptibilité ; c'est la susceptibilité vis-à-vis d'un “champ” externe constitué d'un réservoir de particules, injectées dans le système avec un potentiel chimique μ donné.

¹⁷ $C_V = (\partial E / \partial T)_V = T(\partial S / \partial T)_V = -T(\partial^2 F / \partial T^2)_V$.

¹⁸Par exemple celles de l'énergie, comme dans l'équation (2.2).

Chapitre 3

Eléments de théorie de la réponse linéaire

3.1 Réponse d'un système à une petite perturbation

Avant d'en venir au vif du sujet, donnons les idées essentielles de la théorie de la réponse linéaire [9], [10]. Soit un système faiblement perturbé par un “champ” extérieur dépendant du temps (électrique ou magnétique, par exemple) $\mathcal{F}(t)$ et soit A une grandeur relative au système dont, pour simplifier, on suppose qu'elle a une valeur nulle en l'absence de champ. Dans l'hypothèse où le champ agit comme une perturbation, on écrit que la “réponse” du système au champ (supposée scalaire) – traduite par le fait que maintenant A n'est plus nul – est proportionnelle¹ à l'intensité du champ et est précisément de la forme² :

$$A(t) = \int_{-\infty}^{-\infty} dt' \chi(t-t') \mathcal{F}(t') . \quad (3.1)$$

$\chi(t)$ est, par définition, la susceptibilité (dynamique) du système relative au couple (\mathcal{F}, A) . Ainsi écrite, (3.1) montre que, en vertu du principe de causalité, la fonction $\chi(t)$ est soumise à une contrainte sévère :

$$\chi(t-t') = 0 \quad \text{si } t' > t . \quad (3.2)$$

Cette contrainte s'exprime aisément par les propriétés d'analyticité de la transformée de Fourier de χ et conduit aux importantes relations de Kramers – Kronig.

Le champ \mathcal{F} peut en outre être variable dans l'espace ; en pareil cas, la susceptibilité sera également fonction des variables spatiales ; pour un système invariant de translation, χ ne dépendra que des différences des rayons vecteurs et sera donc typiquement de la forme $\chi(\vec{r} - \vec{r}', t - t')$. La transformée de Fourier temps – espace de χ , traditionnellement notée $S(\vec{q}, \omega)$, contient toute l'information relative à la dynamique du système ; accessible par l'expérience directe, elle joue un rôle de toute première importance.

La susceptibilité ne décrit pas seulement la réponse à une excitation : on verra qu'elle donne également la dynamique de relaxation à partir d'un état (faiblement) hors d'équilibre. De ce point de vue, on peut deviner que toute susceptibilité sera reliée aux fluctuations d'équilibre, dont on sait qu'elles sont elles-mêmes directement liées aux conditions de stabilité de l'équilibre.

En définitive, la théorie de la réponse linéaire joue un rôle de tout premier plan en Physique : le plus souvent, pour observer et étudier un système, on utilise une sonde externe dûment caractérisée et suffisamment

¹d'où la terminologie *linéaire*.

²Il n'est pas évident que l'on puisse toujours écrire une relation de ce type, indépendamment du fait que le champ externe est supposé petit : il existe des perturbations dites singulières qui ne permettent pas d'écrire que la réponse est proportionnelle à l'excitation. Ces cas singuliers ne sont pas considérés dans la suite. Par ailleurs, on admettra toujours l'existence de la susceptibilité, que le système soit critique ou non ; la divergence de la susceptibilité est précisément le symptôme de la criticalité.

Il n'est pas non plus évident *a priori* que χ est une fonction de la seule différence $t - t'$; ce point sera établi dans la suite.

douce pour ne pas le brutaliser³. Dès lors, la réponse mesurée reflète effectivement les propriétés intrinsèques de ce dernier, à des “infiniment petits” d’ordre supérieur près.

Remarque

Le formalisme présenté ci-dessous est parfois lourd, pour ne pas dire indigeste (et sa version quantique l’est encore plus, voir [11] par exemple). Afin de fixer les idées et de voir à l’œuvre les résultats importants démontrés en toute généralité, il est fortement conseillé de reprendre les mêmes questions avec une approche élémentaire pour un système très simple, un oscillateur harmonique amorti à une dimension par exemple.

3.1.1 Fonctions de réponse statiques

Dans toute la suite, on considère exclusivement un système classique⁴. Dès lors, la somme sur les états signifie :

$$\sum_{\text{états}} \equiv \frac{h^{-3N}}{N!} \int \prod_{i=1}^{3N} dq_i dp_i , \quad (3.3)$$

les $\{q_i\}$ et les $\{p_i\}$ étant les coordonnées et les impulsions des N particules formant le système ; le facteur $h^{-3N}/N!$ est rappelé pour la forme mais peut être omis pour le calcul des valeurs moyennes. Afin de fixer les idées, on se place dans le formalisme canonique.

La dynamique microscopique de ce système est tout entière décrite par un Hamiltonien noté H_0 . En présence d’un champ extérieur indépendant du temps, le Hamiltonien complet est de la forme $H = H_0 + W$, où W représente l’interaction entre le système et le champ. Pour un champ électrique homogène $\vec{\mathcal{E}}$ définissant l’axe Oz , $W = -\vec{D}\vec{\mathcal{E}} = -D_z\mathcal{E}$, \vec{D} étant le moment dipolaire électrique, $\vec{D} = \sum_{n=1}^N \vec{D}_n$. Pour un champ magnétique, on a de façon analogue $W = -\vec{M}\vec{\mathcal{B}} = -M_z\mathcal{B}$, \vec{M} étant le moment dipolaire magnétique, $\vec{M} = \sum_{n=1}^N \vec{M}_n$. D’une façon générale, pour un champ homogène dans l’espace $\vec{\mathcal{F}}$, on pourra donc écrire :

$$W = -\vec{\mathcal{F}} \int d^3r \vec{\rho}_C(\vec{r}) \equiv -\vec{\mathcal{F}} \vec{C} \equiv -\mathcal{F} C , \quad (3.4)$$

où C est la composante de \vec{C} le long de \mathcal{F} et où $\vec{\rho}_C$ est la densité :

$$\vec{\rho}_C(\vec{r}) = \sum_{n=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_n) \vec{C}_n \equiv \sum_{n=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_n) \vec{C}(\vec{r}) . \quad (3.5)$$

$\vec{C}(\vec{r})$ désigne le vecteur \vec{C} de la particule se trouvant au point (muet) \vec{r} de l’espace. Comme d’habitude, la fonction de Dirac modélise une fonction valant $1/\delta V$ sur un domaine δV très petit vis-à-vis de la bonne échelle et nulle ailleurs. Ici, le domaine en question est de taille atomique ou moléculaire⁵. Dans ces conditions, $\vec{\rho}_C(\vec{r})$ est la densité associée au vecteur \vec{C} (polarisation électrique par unité de volume, aimantation par unité de volume, etc.).

Enfin, si le champ $\vec{\mathcal{F}}$ est variable dans l’espace, mais toujours indépendant du temps, l’interaction s’écrit :

$$W = - \int d^3r \vec{\rho}_C(\vec{r}) \vec{\mathcal{F}}(\vec{r}) \equiv - \int d^3r \rho_C(\vec{r}) \mathcal{F}(\vec{r}) , \quad (3.6)$$

en notant simplement $\rho_C(\vec{r})$ la composante de $\vec{\rho}_C(\vec{r})$ le long de $\vec{\mathcal{F}}$.

Il s’agit maintenant de trouver la valeur moyenne d’une certaine grandeur A , $\langle A \rangle$, en présence du champ :

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_{\text{états}} A e^{-\beta H}}{\sum_{\text{états}} e^{-\beta H}} . \quad (3.7)$$

³Dans le cas contraire, évidemment, les phénomènes observés ne sauraient être attribués au système seul et représenteraient le comportement du système global système+sonde en interaction forte.

⁴La généralisation au cas quantique ne présente aucune difficulté de principe (H_0 et W sont des opérateurs qui ne commutent pas, ce qui complique un peu l’algèbre [11]).

⁵Quand il sera nécessaire d’invoquer l’équilibre local, δV sera un volume mésoscopique.

Traitons d'abord le cas où le champ est homogène dans l'espace ; alors, d'après (3.4), $W = -\mathcal{F}C$. Comme la perturbation W est supposée petite, on fait un développement en puissances de W :

$$e^{-\beta H} \equiv e^{-\beta(H_0+W)} = e^{-\beta H_0} (1 - \beta W + \dots) . \quad (3.8)$$

En ne retenant que les termes linéaires en W , au numérateur et au dénominateur de (3.7), on trouve successivement :

$$\langle A \rangle \simeq \frac{\sum_{\text{états}} A e^{-\beta H_0} (1 - \beta W)}{\sum_{\text{états}} e^{-\beta H_0} (1 - \beta W)} \equiv \frac{Z_0 \langle A \rangle_0 - \beta Z_0 \langle AW \rangle_0}{Z_0 - \beta Z_0 \langle W \rangle_0} \simeq (\langle A \rangle_0 - \beta \langle AW \rangle_0) (1 + \beta \langle W \rangle_0) , \quad (3.9)$$

où Z_0 est la fonction de partition canonique $\sum_{\text{états}} e^{-\beta H_0}$. En ne gardant que les termes en $\mathcal{O}(W)$:

$$\langle A \rangle = \langle A \rangle_0 - \beta (\langle AW \rangle_0 - \langle A \rangle_0 \langle W \rangle_0) = \langle A \rangle_0 + \beta \mathcal{F} (\langle AC \rangle_0 - \langle A \rangle_0 \langle C \rangle_0) . \quad (3.10)$$

ou encore :

$$\delta \langle A \rangle \equiv \langle A \rangle - \langle A \rangle_0 = -\beta (\langle AW \rangle_0 - \langle A \rangle_0 \langle W \rangle_0) \quad (3.11)$$

Dans ces équations, l'indice 0 rappelle que la moyenne est prise avec H_0 , qui définit l'état d'équilibre en l'absence de champ perturbateur. Ainsi, la valeur moyenne de l'écart $A - \langle A \rangle_0$, calculée au premier ordre, est égale – au facteur β près assurant l'homogénéité – à la valeur moyenne d'équilibre du produit AW , dont on retranche le produit des valeurs moyennes.

En théorie des probabilités, toute combinaison du genre $\langle XY \rangle - \langle X \rangle \langle Y \rangle$ est appelée fonction de corrélation, parce qu'elle est une mesure de la corrélation statistique des deux aléatoires X et Y : si ces deux variables sont indépendantes, la probabilité du couple (x, y) se factorise en le produit des probabilités relatives respectivement à x et à y , et la fonction de corrélation est nulle. Si $X = Y$, on parle de fonction d'auto-corrélation, manifestement positive puisqu'elle est une mesure des fluctuations de X . Notons enfin que la combinaison $\langle XY \rangle - \langle X \rangle \langle Y \rangle$ a la forme d'un cumulants d'ordre 2.

Compte tenu de $W = -\mathcal{F}C$, l'équation (3.11) permet de définir la susceptibilité χ_{AC} en posant :

$$\delta \langle A \rangle = \chi_{AC} \mathcal{F} , \quad \chi_{AC} = \beta (\langle AC \rangle_0 - \langle A \rangle_0 \langle C \rangle_0) , \quad (3.12)$$

soit :

$$\chi_{AC} = \frac{\partial}{\partial \mathcal{F}} (\langle A \rangle - \langle A \rangle_0) \equiv \frac{\partial}{\partial \mathcal{F}} \delta \langle A \rangle , \quad (3.13)$$

ou, plus généralement en imaginant le développement de $\delta \langle A \rangle$ en puissances de \mathcal{F} :

$$\chi_{AC} = \lim_{\mathcal{F} \rightarrow 0} \left[\frac{\partial}{\partial \mathcal{F}} (\langle A \rangle - \langle A \rangle_0) \right] . \quad (3.14)$$

Les relations (3.10), (3.11) contiennent le résultat primordial : *la réponse linéaire est donnée par la (bonne) fonction de corrélation d'équilibre* ; inversement, la mesure expérimentale des fonctions de réponse permet de remonter aux fluctuations d'équilibre. Physiquement, la proportionnalité entre la susceptibilité et les fluctuations d'équilibre est très naturelle. En effet, χ mesure l'aptitude du système à acquérir une polarisation ; elle est évidemment plus grande si des fluctuations peuvent se développer facilement au sein du système. En définitive, il ressort que la susceptibilité est d'autant plus élevée que le système est "mou" vis-à-vis des fluctuations internes⁶.

Le résultat majeur ci-dessus ouvre la voie pour l'exploration expérimentale des fluctuations d'équilibre : il suffit de sonder le système avec un champ extérieur constituant une petite perturbation et effectivement couplé avec la grandeur que l'on cherche à observer. Si l'on souhaite observer les fluctuations magnétiques d'équilibre, il suffit de perturber le système avec un (petit) champ magnétique B (parallèle à Oz) et de mesurer la magnétisation M_u , $u = x, y, z$; on a alors (pour un champ homogène) et en supposant même qu'il existe une magnétisation en l'absence de champ externe :

$$\delta \langle M_u \rangle \equiv \langle M_u \rangle - \langle M_u \rangle_0 = \beta B (\langle M_u M_z \rangle_0 - \langle M_u \rangle_0 \langle M_z \rangle_0) . \quad (3.15)$$

⁶En un point critique, où χ diverge, le système devient infiniment mou. L'apparition d'un mode mou permet le passage spontané d'une phase à une autre.

La mesure de $\delta\langle M_u \rangle$ donne immédiatement les fluctuations d'équilibre de la magnétisation, mesurées par leur fonction de corrélation $\langle M_u M_z \rangle_0 - \langle M_u \rangle_0 \langle M_z \rangle_0$. L'équation (3.15) fait apparaître la susceptibilité magnétique, χ_{uz} :

$$\delta\langle M_u \rangle = \chi_{uz} B \quad \Longleftrightarrow \quad \chi_{uz} = \beta(\langle M_u M_z \rangle_0 - \langle M_u \rangle_0 \langle M_z \rangle_0) , \quad (3.16)$$

ou encore :

$$\chi_{uz} = \lim_{B \rightarrow 0} \left[\frac{\partial}{\partial B} \delta\langle M_u \rangle \right] . \quad (3.17)$$

Les relations précédentes peuvent être généralisées facilement au cas où \mathcal{F} est variable dans l'espace, W étant alors donné par (3.6). La densité de C est définie par (3.5) ; celle relative à A est :

$$\rho_A(\vec{r}) = \sum_{n=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_n) A(\vec{r}) . \quad (3.18)$$

À partir de (3.6) et en effectuant le développement de (3.7) au premier ordre en W , on trouve :

$$\delta\langle A \rangle = \beta \int d^3r \int d^3r' (\langle \rho_A(\vec{r}) \rho_C(\vec{r}') \rangle_0 - \langle \rho_A(\vec{r}) \rangle_0 \langle \rho_C(\vec{r}') \rangle_0) \mathcal{F}(\vec{r}') . \quad (3.19)$$

L'équation (3.19), valide pour un champ inhomogène, fait ressortir la densité de la réponse au champ, $\rho_{\delta A}(\vec{r})$:

$$\rho_{\delta A}(\vec{r}) = \beta \int d^3r' (\langle \rho_A(\vec{r}) \rho_C(\vec{r}') \rangle - \langle \rho_A(\vec{r}) \rangle \langle \rho_C(\vec{r}') \rangle) \mathcal{F}(\vec{r}') . \quad (3.20)$$

Ceci met en évidence la susceptibilité *locale* :

$$\rho_{\delta A}(\vec{r}) = \int d^3r' \chi_{AC}(\vec{r}, \vec{r}') \mathcal{F}(\vec{r}') \quad (3.21)$$

où :

$$\chi_{AC}(\vec{r}, \vec{r}') = \beta [\langle \rho_A(\vec{r}) \rho_C(\vec{r}') \rangle_0 - \langle \rho_A(\vec{r}) \rangle_0 \langle \rho_C(\vec{r}') \rangle_0] . \quad (3.22)$$

Formellement, compte tenu de (3.21), cette susceptibilité peut être définie comme la dérivée fonctionnelle⁷ :

$$\chi_{AC}(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{\delta \rho_{\delta A}(\vec{r})}{\delta \mathcal{F}(\vec{r}')} , \quad (3.23)$$

qui généralise au plan local la relation (3.13). Dans le cas d'un champ homogène, (3.21) donne :

$$\rho_{\delta A}(\vec{r}) = \mathcal{F} \int d^3r' \chi_{AC}(\vec{r}, \vec{r}') . \quad (3.24)$$

Pour un système invariant de translation, la susceptibilité locale ne peut dépendre que de la différence des rayons vecteurs ; dans ces conditions, il vient (V est le volume du système) :

$$\langle A \rangle - \langle A \rangle_0 = \int d^3r \rho_{\delta A}(\vec{r}) = \mathcal{F} \int d^3r \int d^3r' \chi_{AC}(\vec{r} - \vec{r}') = \mathcal{F} V \int d^3r'' \chi_{AC}(\vec{r}'') , \quad (3.25)$$

ce qui, par comparaison avec (3.12), établit le lien entre les susceptibilités intégrale χ_{AC} et locale $\chi_{AC}(\vec{r})$. Cette fonction $\chi_{AC}(\vec{r} - \vec{r}')$ décrit la corrélation des fluctuations locales d'équilibre de A avec C et mesure l'ordre à distance (χ_{AC} est nulle quand A et C sont sans corrélations) ; physiquement, on s'attend à ce que ces corrélations décroissent avec la distance : ceci permet de deviner l'existence d'une longueur caractéristique, ξ , donnant l'échelle typique de décroissance de la fonction χ_{AC} . ξ dépend fortement de la température ; on verra par la suite que la divergence de la longueur de corrélation⁸ est le signal d'une transition de phase (continue), la fonction χ_{AC} changeant de comportement à l'approche de la température critique (typiquement : passage d'une décroissance exponentielle – corrélations à courte portée, mesurée par ξ – à une décroissance en loi puissance $\sim r^{-\alpha}$; à l'approche du point critique survenant à la température T_C la longueur de corrélation ξ diverge elle aussi, suivant une loi puissance caractérisée par un exposant traditionnellement noté ν : $\xi \sim |T - T_C|^{-\nu}$). Plus généralement, (3.25) montre que la susceptibilité intégrée *diverge* à la limite thermodynamique si la fonction de corrélation n'est pas sommable – ce qui est le cas lorsque les corrélations sont à longue portée.

⁷La dérivée fonctionnelle se définit naturellement en partant de l'écriture en somme discrète de l'intégrale. L'action de dérivation fonctionnelle singularise le terme de la sommation par rapport auquel on dérive en appliquant les règles usuelles de la dérivation.

⁸... divergence qui ne saurait se produire pour un système de taille finie.

3.1.2 Exemples

Traisons d'abord le cas de la fluctuation du nombre de particules ; par définition, on a :

$$\Delta N^2 = \int \int d^3r d^3r' [\langle \rho(\vec{r})\rho(\vec{r}') \rangle_0 - \langle \rho(\vec{r}) \rangle_0 \langle \rho(\vec{r}') \rangle_0] , \quad (3.26)$$

ρ étant la densité de particules au sens ordinaire. Par ailleurs, on sait que :

$$\Delta N^2 = k_B T \left(\frac{\partial \langle N \rangle_0}{\partial \mu} \right)_{V,T} \quad (3.27)$$

L'identité des deux expressions peut aussi se déduire du formalisme général ci-dessus. En effet, il suffit de choisir $\mathcal{F} = \mu$ et $C = N$, auquel cas le Hamiltonien complet est $H_0 - \mu N$. Avec $A = N$, la formule générale (3.19) donne alors :

$$\delta \langle N \rangle \equiv \langle N \rangle - \langle N \rangle_0 = \beta \mu \int \int d^3r d^3r' [\langle \rho(\vec{r})\rho(\vec{r}') \rangle_0 - \langle \rho(\vec{r}) \rangle_0 \langle \rho(\vec{r}') \rangle_0] . \quad (3.28)$$

Cette équation met en évidence la susceptibilité du système vis-à-vis d'un "champ" extérieur injectant des particules de potentiel chimique μ donné (et petit) ; la réponse $\delta \langle N \rangle$ est de la forme :

$$\delta \langle N \rangle = \chi_{NN} \mu \quad (3.29)$$

où :

$$\chi_{NN} = \beta \int \int d^3r d^3r' [\langle \rho(\vec{r})\rho(\vec{r}') \rangle_0 - \langle \rho(\vec{r}) \rangle_0 \langle \rho(\vec{r}') \rangle_0] . \quad (3.30)$$

Compte tenu de (3.27) et de (3.30), le second membre est aussi $(\partial \langle N \rangle_0 / \partial \mu)_{V,T}$ et il vient :

$$\chi_{NN} = \beta \Delta N^2 = \frac{\partial \langle N \rangle_0}{\partial \mu} , \quad (3.31)$$

ces différentes quantités étant aussi égales, d'après (3.14), à $\lim_{\mu \rightarrow 0} (\partial / \partial \mu) (\langle N \rangle - \langle N \rangle_0)$.

On connaît par ailleurs le lien entre les fluctuations du nombre de particules et le coefficient de compressibilité κ_T :

$$\Delta N^2 = k_B T \kappa_T \frac{\langle N \rangle_0^2}{V} ; \quad (3.32)$$

(3.31) donne alors :

$$\chi_{NN} = \kappa_T \frac{\langle N \rangle_0^2}{V} . \quad (3.33)$$

Le coefficient de compressibilité défini antérieurement est donc essentiellement une susceptibilité au sens de la théorie de la réponse linéaire. On sait que κ_T diverge au point critique (opalescence critique) : il en va donc de même de la susceptibilité.

Des arguments analogues peuvent être repris à propos des fluctuations d'énergie, reliées comme on le sait à la capacité calorifique :

$$\Delta E^2 = k_B T^2 C_V . \quad (3.34)$$

Par définition, le premier membre s'exprime comme suit à l'aide de la densité d'énergie $\varepsilon(r)$:

$$\Delta E^2 = \int \int d^3r d^3r' [\langle \varepsilon(r)\varepsilon(r') \rangle_0 - \langle \varepsilon(\vec{r}) \rangle_0 \langle \varepsilon(\vec{r}') \rangle_0] , \quad (3.35)$$

d'où, par (3.34) :

$$C_V = \frac{\beta}{T} \int \int d^3r d^3r' [\langle \varepsilon(r)\varepsilon(r') \rangle_0 - \langle \varepsilon(\vec{r}) \rangle_0 \langle \varepsilon(\vec{r}') \rangle_0] . \quad (3.36)$$

L'expression (3.36) peut être interprétée elle aussi comme un résultat de réponse linéaire. En effet, choisissons $A = C = H_0$; dans ces conditions, $W = -H_0 \mathcal{F}$ et $e^{-\beta(H_0+W)} = e^{-\beta H_0(1+\mathcal{F})} \simeq e^{-H_0/[k_B(1+\mathcal{F})T]}$ ⁹. D'après (3.12), la variation d'énergie par rapport à la valeur d'équilibre est :

$$\delta E \equiv \langle E \rangle - \langle E \rangle_0 = \chi_{EE} \mathcal{F} , \quad \chi_{EE} = \frac{\partial}{\partial \mathcal{F}} \delta E , \quad (3.37)$$

⁹ ceci montre d'ailleurs que \mathcal{F} est ici identifiable à une variation relative de température $\delta T/T$.

où, suivant (3.12) :

$$\chi_{EE} = \frac{1}{k_B T} (\langle E^2 \rangle_0 - \langle E \rangle_0^2) . \quad (3.38)$$

Compte tenu de la définition de C_V , ($\delta E = C_V \delta T$), il vient finalement $TC_V = \chi_{EE}$, soit :

$$C_V = \frac{1}{k_B T^2} \Delta E^2 , \quad (3.39)$$

ce qui reproduit bien (3.34).

3.2 Fonctions de réponse dynamiques

Il s'agit maintenant de trouver la réponse (toujours linéaire) dans le cas d'un petit champ externe dépendant du temps et inhomogène dans l'espace. Le Hamiltonien est pris sous la forme :

$$H(t) = H_0 - \int d^3r \rho_C(\vec{r}) \mathcal{F}(\vec{r}, t) \equiv H_0 + W . \quad (3.40)$$

On a supposé pour simplifier que seule l'intensité du champ $\vec{\mathcal{F}}$ est variable, sa polarisation étant fixe ; ρ_C représente la densité (volumique) de la projection du moment du système sur cette direction fixe.

Le but est donc de trouver la valeur moyenne d'une grandeur A , au premier ordre, en présence de $\vec{\mathcal{F}}$. La première question qui se pose est de savoir comment prendre cette moyenne – question à la réponse toute trouvée dans le cas statique : il suffisait de prendre la bonne fonction de partition d'équilibre. Ici, au contraire, comme le champ-sonde est lui-même variable dans le *temps*, on ne peut échapper à la résolution du problème de l'évolution en temps.

La grandeur centrale inévitable en pareille circonstance est la fonction densité, ρ , qui décrit en termes probabilistes la répartition des trajectoires dans l'espace des phases d'un grand nombre (ensemble au sens de Gibbs) de systèmes à N particules, répliques du système physique considéré. Si ce système est plongé dans l'espace ordinaire à trois dimensions, l'espace des phases possède $6N$ dimensions et ρ est une fonction des $6N + 1$ variables $\{q_j\}$, $\{p_j\}$ et t . Par définition, la fonction ρ est intégrable et, conformément à l'usage, est normalisée à l'unité :

$$\int \int \prod_{j=1}^{3N} dq_j \prod_{j=1}^{3N} dp_j \rho(\{q_j\}, \{p_j\}, t) \equiv \text{Tr } \rho = 1 . \quad (3.41)$$

La notation Tr n'est rien d'autre qu'un raccourci d'écriture et, comme d'habitude, est une somme sur toutes les possibilités au sens classique. Connaître ρ , c'est pouvoir calculer, au moins en principe, la valeur moyenne à l'instant t de n'importe quelle grandeur physique $A(\{q_j\}, \{p_j\}, t)$, exprimée comme d'habitude dans une théorie probabiliste – c'est une espérance mathématique, prenant ici la forme précise :

$$\langle A \rangle(t) = \int \int \prod_{j=1}^{3N} dq_j \prod_{j=1}^{3N} dp_j A(\{q_j\}, \{p_j\}, t) \rho(\{q_j\}, \{p_j\}, t) \equiv \text{Tr}(A\rho) . \quad (3.42)$$

L'équation (3.41) exprime la conservation globale (intégrale) de la probabilité ; comme toujours, on peut en donner une traduction locale exprimant l'écoulement sans perte du fluide de probabilité dans l'espace des phases, en introduisant le courant de probabilité \vec{J} :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div} \vec{J} = 0 , \quad (3.43)$$

\vec{J} est égal au produit $\rho \vec{v}$, \vec{v} étant la vitesse dans l'espace des phases, vecteur dont les $6N$ composantes sont donc les $\{\dot{q}_j, \dot{p}_j\}$. (3.43) s'écrit plus précisément :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \vec{v}) = 0 \iff \frac{\partial \rho}{\partial t} + (\vec{\nabla} \rho) \cdot \vec{v} + \rho \vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0 . \quad (3.44)$$

En fait, la divergence de la vitesse est nulle¹⁰, par les équations de Hamilton $\dot{q}_j = \partial H / \partial p_j$ et $\dot{p}_j = -\partial H / \partial q_j$ ¹¹ :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{v} \equiv \sum_{j=1}^{3N} \left(\frac{\partial}{\partial q_j} \dot{q}_j + \frac{\partial}{\partial p_j} \dot{p}_j \right) = \sum_{j=1}^{3N} \left(\frac{\partial}{\partial q_j} \frac{\partial H}{\partial p_j} - \frac{\partial}{\partial p_j} \frac{\partial H}{\partial q_j} \right) = 0 . \quad (3.45)$$

Compte tenu de ceci, (3.44) devient :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{j=1}^{3N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_j} \dot{q}_j + \frac{\partial \rho}{\partial p_j} \dot{p}_j \right) = 0 . \quad (3.46)$$

En utilisant à nouveau les équations de Hamilton, (3.46) prend la forme :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{j=1}^{3N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_j} \frac{\partial H}{\partial p_j} - \frac{\partial \rho}{\partial p_j} \frac{\partial H}{\partial q_j} \right) = 0 . \quad (3.47)$$

Ceci constitue l'équation de Liouville, traditionnellement écrite comme suit :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \sum_{j=1}^{3N} \left(\frac{\partial H}{\partial q_j} \frac{\partial \rho}{\partial p_j} - \frac{\partial H}{\partial p_j} \frac{\partial \rho}{\partial q_j} \right) \iff \frac{\partial \rho}{\partial t} = \{H, \rho\} , \quad (3.48)$$

où $\{ , \}$ désigne le crochet de Poisson¹². Notons que si l'on désigne par $d\rho/dt$ la dérivée calculée en suivant un point du fluide dans son mouvement (parfois appelée dérivée particulaire), on a :

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \rho . \quad (3.49)$$

Avec cette définition, l'équation de conservation pour le fluide incompressible, c'est-à-dire l'équation de Liouville, devient :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \rho \equiv \frac{d\rho}{dt} = 0 . \quad (3.50)$$

Le sens physique de cette dernière équation est simple. En intégrant en temps, il vient :

$$\rho(\{q_j\}, \{p_j\}, t) = \rho(\{q_{j0}\}, \{p_{j0}\}, t_0) . \quad (3.51)$$

Ainsi, la densité ne change pas pour un observateur emporté par le courant : celui-ci, partant du point $(\{q_{j0}\}, \{p_{j0}\})$ à l'instant initial et se retrouvant, à l'instant t , au descendant de ce point par les équations du mouvement, voit toujours autour de lui exactement la même densité. On peut dire les choses autrement : le nombre des points-images des éléments de l'ensemble de Gibbs situés dans un petit volume δV ne changeant pas au cours du temps¹³ et la densité restant constante, le volume δV est constant ; celui-ci se déforme mais garde la même valeur au fil du temps¹⁴.

Une fois établie l'équation dynamique pour la densité, il est facile de trouver l'écart $\delta\rho \equiv \rho - \rho_0$ induit par l'application d'un petit champ externe W , ρ_0 étant la densité d'équilibre associée à H_0 ; ceci étant fait, la réponse linéaire $\delta\langle A \rangle$ s'en déduira immédiatement. Dans ce but, il est commode de définir un opérateur différentiel appelé Liouvillien, \mathcal{L} , afin de donner à l'équation de Liouville une forme rappelant celle de Schrödinger :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \{H, \rho\} \equiv i\mathcal{L}\rho . \quad (3.52)$$

¹⁰Le fluide de probabilité est donc incompressible.

¹¹Il est bien sûr admis que l'ordre de deux dérivations successives de H est sans incidence sur le résultat.

¹²La généralisation quantique de (3.48) est évidemment $i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = [H, \rho]$: le crochet de Poisson $\{*\cdot, \bullet\}$ est comme d'habitude remplacé par $(1/i\hbar)[*, \bullet]$; quant à ρ , c'est alors l'opérateur densité de la Mécanique Quantique.

¹³Cette affirmation résulte du fait que les trajectoires mécaniques dans l'espace des phases ne peuvent ni s'intersecter, ni se recouper – une propriété qui découle de l'unicité des solutions de l'équation fondamentale de la dynamique quand les conditions initiales sont fixées. Il n'en va évidemment pas de même pour un système *dissipatif*, pour lequel les trajectoires convergent vers les bassins attracteurs.

¹⁴Cette propriété, alliée à des lois de conservation, peut conduire à une évolution très exotique de δV . En effet, les lois de conservation peuvent contraindre le mouvement à se "faufiler" dans des tubes, des lamelles, *etc.* de l'espace des phases. Ces verrous topologiques et la nécessité de maintenir δV constant peuvent construire des structures à la fois étendues et pleines de trous, communément appelées fractales.

\mathcal{L} est homogène à l'inverse d'un temps ; c'est un opérateur différentiel agissant sur les coordonnées et les moments :

$$i\mathcal{L} = \sum_{j=1}^{3N} \left(\frac{\partial H}{\partial q_j} \frac{\partial}{\partial p_j} - \frac{\partial H}{\partial p_j} \frac{\partial}{\partial q_j} \right) . \quad (3.53)$$

On considère maintenant que le système, dans l'état d'équilibre décrit par ρ_0 au temps $t = -\infty$, est perturbé par $W(t)$. Pour résoudre l'équation de Liouville en présence du champ, on pose $\rho = \rho_0 + \delta\rho$; ne retenant que les termes linéaires en $\delta\rho$ et W , (3.52) devient :

$$\frac{\partial \delta\rho}{\partial t} = i\mathcal{L}_0 \delta\rho + i\mathcal{L}_W(t) \rho_0 , \quad i\mathcal{L}_W(t) \bullet = \{W, \bullet\} = -\mathcal{F}(t) \{C(q), \bullet\} . \quad (3.54)$$

\mathcal{L}_0 et $\mathcal{L}_W(t)$ sont les Liouvilliens¹⁵ associés respectivement à H_0 et $W(t)$. Notons que, puisque ρ_0 est l'état d'équilibre associé à H_0 , l'équation de Liouville :

$$0 = \frac{\partial \rho_0}{\partial t} = \{H_0, \rho_0\} \equiv i\mathcal{L}_0 \rho_0 \quad (3.55)$$

donne immédiatement :

$$i\mathcal{L}_0 \rho_0 = 0 . \quad (3.56)$$

En quelque sorte, ρ_0 – qui est une fonction de H_0 – “commute” avec \mathcal{L}_0 . En intégrant formellement les deux membres de (3.54) avec la condition initiale $\delta\rho(-\infty) = 0$, on trouve :

$$\delta\rho(t) = i \int_{-\infty}^t dt' e^{i(t-t')\mathcal{L}_0} \mathcal{L}_W(t') \rho_0 = \int_{-\infty}^t dt' e^{i(t-t')\mathcal{L}_0} \{W(t'), \rho_0\} . \quad (3.57)$$

La réponse $\delta\langle A \rangle = \langle A \rangle_\rho - \langle A \rangle_{\rho_0}$ est donc, au premier ordre, égale à $\langle A \rangle_{\delta\rho} = \text{Tr}[A\delta\rho(t)]$, avec $\delta\rho$ donné par (3.57) :

$$\delta\langle A \rangle(t) = i \int_{-\infty}^t dt' \text{Tr}[A e^{i(t-t')\mathcal{L}_0} \mathcal{L}_W(t') \rho_0] , \quad (3.58)$$

soit, compte tenu de (3.54) :

$$\delta\langle A \rangle(t) = \int_{-\infty}^t dt' \text{Tr}[A e^{i(t-t')\mathcal{L}_0} \{W(t'), \rho_0\}] . \quad (3.59)$$

En raison de (3.40), ceci s'écrit :

$$\begin{aligned} \delta\langle A \rangle(t) &= - \int_{-\infty}^t dt' \int d^3 r' \mathcal{F}(\vec{r}', t') \text{Tr}[A e^{i(t-t')\mathcal{L}_0} \{\rho_C(\vec{r}'), \rho_0\}] \\ &= - \int_{-\infty}^t dt' \int d^3 r' \mathcal{F}(\vec{r}', t') \text{Tr}[A \{\rho_C(\vec{r}', t' - t), \rho_0\}] . \end{aligned} \quad (3.60)$$

En introduisant la densité $\rho_A(\vec{r})$ relative à A , il vient :

$$\delta\langle A \rangle(t) = - \int_{-\infty}^t dt' \int d^3 r \int d^3 r' \mathcal{F}(\vec{r}', t') \text{Tr}[\rho_A(\vec{r}) \{\rho_C(\vec{r}', t' - t), \rho_0\}] . \quad (3.61)$$

Pour arriver à cette forme, l'équation (3.56) a été utilisée¹⁶. La quantité $\rho_C(\vec{r}', t' - t)$ désigne la densité calculée au point $\vec{r}'_{t'-t}$, qui, par les équations du mouvement décrit par H_0 , est le descendant à l'instant $t' - t$, du point \vec{r}' à l'instant zéro¹⁷. Par des intégrations par parties, on voit¹⁸ que $\text{Tr}(X\{Y, Z\}) = \text{Tr}(\{X, Y\}Z) = -\text{Tr}(\{Y, X\}Z)$, ce qui permet d'obtenir la densité de la réponse linéaire en A sous la forme compacte :

$$\rho_{\delta A}(\vec{r}, t) = \int_{-\infty}^t dt' \int d^3 r' \mathcal{F}(\vec{r}', t') \langle \{\rho_C(\vec{r}', t' - t), \rho_A(\vec{r})\} \rangle_0 , \quad (3.62)$$

¹⁵ À ce stade, le temps t n'apparaît dans \mathcal{L}_W que par $\mathcal{F}(t)$.

¹⁶ Le Liouvillien est un opérateur différentiel ; en tant que tel, il agit sur un produit de fonctions suivant les règles de la dérivation usuelle. En vertu de (3.56), ρ_0 se comporte comme une constante dans les dérivations.

¹⁷ Voir la remarque ci-dessous et notamment le résultat exprimé par l'équation (3.72).

¹⁸ On a donc $\text{Tr}(X\{Y, Z\}) = \text{Tr}(Z\{X, Y\}) = \text{Tr}(Y\{Z, X\})$: cette trace est invariante par permutation circulaire.

où l'indice 0 rappelle à nouveau que la moyenne est prise avec la fonction d'équilibre ρ_0 . La fonction de corrélation figurant dans l'intégrale est de ce fait une fonction invariante par translation dans le temps ; en ajoutant t à tous les temps, on obtient finalement :

$$\rho_{\delta A}(\vec{r}, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \int d^3 r' \chi_{AC}(\vec{r}, \vec{r}', t - t') \mathcal{F}(\vec{r}', t') , \quad (3.63)$$

avec :

$$\chi_{AC}(\vec{r}, \vec{r}', t - t') = Y(t - t') \langle \{ \rho_C(\vec{r}', t'), \rho_A(\vec{r}, t) \} \rangle_0 , \quad (3.64)$$

$Y(t)$ désignant toujours la fonction de Heaviside. χ_{AC} est donc la réponse pour la grandeur A à un champ se couplant à la grandeur C du système. En ce qui concerne l'homogénéité : la dimension de $\chi_{AC}(\vec{r}, \vec{r}', t)$ est $[A][C]/([\text{action}][\text{longueur}]^6)$, comme il se doit.

Dans le cas d'un système homogène dans l'espace (c'est-à-dire sans structure à grande échelle), l'origine dans l'espace ne compte pas et $\chi_{AC}(\vec{r}, \vec{r}', t - t')$ ne dépend que de la différence $\vec{r} - \vec{r}'$. Dans ces conditions, et en introduisant la transformée de Fourier temps-espace du champ perturbateur :

$$\mathcal{F}(\vec{r}, t) = (2\pi)^{-4} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \int d^3 k e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} e^{i\omega t} \Phi(\vec{k}, \omega) , \quad (3.65)$$

(3.63) prend la forme :

$$\rho_{\delta A}(\vec{r}, t) = (2\pi)^{-4} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \int d^3 k S_{AC}(\vec{k}, \omega) \Phi(\vec{k}, \omega) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} e^{i\omega t} , \quad (3.66)$$

avec :

$$S_{AC}(\vec{k}, \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt \int d^3 r \chi_{AC}(\vec{r}, t) e^{+i\vec{k}\cdot\vec{r}} e^{-i\omega t} . \quad (3.67)$$

$S_{AC}(\vec{k}, \omega)$ s'appelle, suivant le contexte : fonction de diffusion, facteur de forme dynamique, *etc.* S_{AC} donne la réponse en temps et en espace pour une perturbation harmonique :

$$\mathcal{F}(\vec{r}, t) = \mathcal{F} e^{-i\vec{k}_0\cdot\vec{r}} e^{i\omega_0 t} \iff \rho_{\delta A}(\vec{r}, t) = S_{AC}(\vec{k}_0, \omega_0) e^{-i\vec{k}_0\cdot\vec{r}} e^{i\omega_0 t} . \quad (3.68)$$

Remarque : évolution d'une fonction des coordonnées et des impulsions

Soit $a(q, p)$ une fonction des coordonnées et des moments¹⁹, le point (q, p) étant un point de l'espace des phases considéré en un temps choisi comme origine ($t = 0$). Par le cours du mouvement gouverné par le Hamiltonien H , ce point s'est, à l'instant t , déplacé en (q_t, p_t) : (q_t, p_t) est le descendant à t de (q, p) . À cet instant, la grandeur a prend la valeur $a_t = a(q_t, p_t)$; $a(q_t, p_t)$ est une fonction de q, p et t , que l'on décide de noter aussi $a(q, p, t)$. Par définition, on a donc :

$$a_t = a(q_t, p_t) = a(q, p, t) . \quad (3.69)$$

La dérivée de a_t est :

$$\frac{da_t}{dt} = \sum \frac{\partial a_t}{\partial q_t} \dot{q}_t + \frac{\partial a_t}{\partial p_t} \dot{p}_t = \sum \frac{\partial a_t}{\partial q_t} \frac{\partial H_t}{\partial p_t} - \frac{\partial a_t}{\partial p_t} \frac{\partial H_t}{\partial q_t} \quad (3.70)$$

où les équations de Hamilton ont été prises en compte et où H_t représente le Hamiltonien calculé au point (q_t, p_t) . Par la définition (3.69), on a $da_t/dt = \partial a/\partial t$, $\partial a_t/\partial q_t = \partial a/\partial q$, $\partial a_t/\partial p_t = \partial a/\partial p$; les mêmes relations tiennent entre H et H_t . Au total, (3.70) se transforme en une équation pour a :

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \sum \frac{\partial a}{\partial q} \frac{\partial H}{\partial p} - \frac{\partial a}{\partial p} \frac{\partial H}{\partial q} \equiv -i\mathcal{L}a . \quad (3.71)$$

La solution formelle est donc :

$$a(q, p, t) = e^{-i\mathcal{L}t} a(q, p, 0) \quad (3.72)$$

¹⁹Pour simplifier l'écriture, q et p dénotent collectivement l'ensemble des coordonnées et des impulsions et on sous-entend les indices j .

et donne, d'après (3.69), la valeur à l'instant t de la grandeur $a(q_t, p_t)$, valeur calculée au point qui est le descendant à l'instant t du point (q, p) à l'instant initial²⁰.

L'équation de définition (3.64) donne la susceptibilité pour un champ inhomogène et permet de calculer la réponse locale du système par sa densité $\rho_{\delta A}$. Pour un champ homogène, $\mathcal{F}(t)$, la réponse intégrée est $\delta\langle A \rangle$ et la susceptibilité correspondante, $\chi_{AC}(t)$, s'obtient par intégration sur \vec{r} et \vec{r}' de (3.64). On trouve ainsi :

$$\delta A(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \chi_{AC}(t-t') \mathcal{F}(t') \quad \text{avec} \quad \chi_{AC}(t-t') = Y(t-t') \langle \{C(t'), A(t)\} \rangle_0 . \quad (3.73)$$

En utilisant à nouveau l'invariance par translation dans le temps dans l'état d'équilibre, χ_{AC} est aussi :

$$\chi_{AC}(t-t') = Y(t-t') \langle \{C(0), A(t-t')\} \rangle_0 , \quad (3.74)$$

ce que l'on peut écrire plus simplement²¹ :

$$\chi_{AC}(t) = Y(t) \langle \{C(0), A(t)\} \rangle_0 . \quad (3.75)$$

L'expression (3.75) peut recevoir une forme plus explicite dans le cas (fréquent) où l'état d'équilibre à $t = -\infty$ est l'état canonique. On peut d'abord écrire :

$$\langle \{C(0), A(t)\} \rangle_0 \equiv \text{Tr}[\{C(0), A(t)\} \rho_0] = \text{Tr}[\{\rho_0, C(0)\} A(t)] = -\text{Tr}[A(t) \{C(0), \rho_0\}] . \quad (3.76)$$

Par définition du crochet de Poisson :

$$\{C(0), \rho_0\} = \frac{\partial C}{\partial q} \frac{\partial \rho_0}{\partial p} - \frac{\partial C}{\partial p} \frac{\partial \rho_0}{\partial q} . \quad (3.77)$$

Maintenant, avec $\rho_0 = Z^{-1} e^{-\beta H_0}$, il vient :

$$\frac{\partial \rho_0}{\partial p} = -\beta \frac{\partial H_0}{\partial p} \rho_0 = -\beta \dot{q} \rho_0 \quad \frac{\partial \rho_0}{\partial q} = -\beta \frac{\partial H_0}{\partial q} \rho_0 = +\beta \dot{p} \rho_0 . \quad (3.78)$$

Il en résulte :

$$\{C(0), \rho_0\} = -\beta \left(\frac{\partial C}{\partial q} \dot{q} + \frac{\partial C}{\partial p} \dot{p} \right) \rho_0 . \quad (3.79)$$

D'après (3.70), le second membre de (3.79) est $-\beta \dot{C}(0) \rho_0$, d'où résulte finalement :

$$\chi_{AC}(t) = \beta Y(t) \langle \dot{C}(0) A(t) \rangle_0 . \quad (3.80)$$

La susceptibilité apparaît maintenant clairement exprimée à l'aide d'une fonction de corrélation d'équilibre.

Si A et C sont réels, χ_{AC} l'est aussi. Par ailleurs, (3.73) montre que, par construction, χ_{AC} est la réponse à une perturbation impulsionnelle $\mathcal{F}\delta(t)$ unité ($\mathcal{F} = 1$). En outre, pour une perturbation sinusoïdale²² $\mathcal{F}(t) = \Re \mathcal{F} e^{i\omega t}$, il vient :

$$\delta\langle A \rangle = \Re \mathcal{F} e^{i\omega t} \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \chi_{AC}(t-t') e^{-i\omega(t-t')} \equiv \Re [\mathcal{F} e^{i\omega t} \hat{\chi}_{AC}(\omega)] . \quad (3.81)$$

La transformée de Fourier de $\chi_{AC}(t)$:

$$\hat{\chi}_{AC}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt \chi_{AC}(t) e^{-i\omega t} \quad (3.82)$$

²⁰Prendre garde aux signes : (3.71) a un signe $-$ au second membre, alors que l'équation de Liouville (3.52) a un signe $+$. Il en résulte que l'intégration formelle de (3.52) est $\rho(q, p, t) = e^{+i\mathcal{L}t} \rho(q, p, 0)$. La même observation vaut également dans le cadre quantique : l'équation de Liouville (quantique) et l'équation de Heisenberg diffèrent par le signe devant le commutateur au second membre.

²¹ $\chi_{AC}(t)$ a la dimension $[A][C]/[\text{action}]$.

²²Dans la suite \Re et \Im désignent respectivement la partie réelle et la partie imaginaire.

est appelée *admittance*. $\chi_{AC}(t)$ étant une fonction à valeurs réelles, $\hat{\chi}_{AC}(\omega)$ satisfait $\hat{\chi}_{AC}^*(\omega) = \hat{\chi}_{AC}(-\omega)$, d'où résultent les relations :

$$\hat{\chi}'_{AC}(\omega) \equiv \Re[\hat{\chi}_{AC}(\omega)] = \hat{\chi}'_{AC}(-\omega) , \quad \hat{\chi}''_{AC}(\omega) \equiv \Im[\hat{\chi}_{AC}(\omega)] = -\hat{\chi}''_{AC}(-\omega) . \quad (3.83)$$

L'équation (3.82) définit de fait la fonction $\hat{\chi}_{AC}(\omega)$ pour toutes les valeurs complexes dans le demi-plan inférieur²³, $\Im\omega \leq 0$ et en fait une fonction analytique partout dans le demi-plan complexe inférieur. Cette propriété ne résulte que de la causalité ($\chi_{AC}(t)$ est identiquement nulle pour $t < 0$), en aucune façon de la forme précise de χ_{AC} . Le lien précis entre la transformée de Fourier définie par (3.82) et son prolongement analytique dans le demi-plan inférieur est, pour ω réel :

$$\hat{\chi}_{AC}(\omega) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \hat{\chi}_{AC}(\omega - i\epsilon) \quad (\epsilon \in \mathbb{R}_+) . \quad (3.84)$$

L'équation (3.82) est en réalité une transformation de Laplace²⁴ ; en effet, si on écrit comme d'habitude :

$$\chi_{AC}^{(L)}(z) = \int_0^{+\infty} dt \chi_{AC}(t) e^{-zt} , \quad (3.85)$$

on voit que la transformée de Laplace et l'admittance sont une seule et même fonction :

$$\chi_{AC}^{(L)}(z) = \hat{\chi}_{AC}(\omega = -iz) . \quad (3.86)$$

Une fois obtenue l'une ou l'autre de ces fonctions dans le demi-plan complexe de la bonne variable, on pourra en général procéder au prolongement analytique immédiat. La fonction ainsi prolongée, toujours notée $\hat{\chi}_{AC}(\omega)$ par exemple, aura toutes ses singularités²⁵ (pôles, coupures, *etc.*) dans le demi-plan supérieur de la variable ω ; ces singularités jouent un rôle essentiel : notamment, elles donneront la dynamique de relaxation (voir ci-dessous, section 3.5).

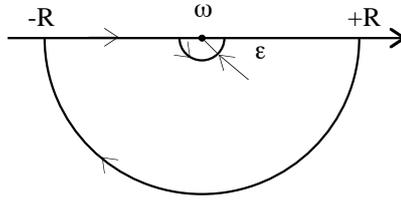


Figure 3.1: Contour d'intégration utilisé dans l'expression (3.89)

Une conséquence remarquable de la causalité est l'existence de relations importantes satisfaites par les parties réelle et imaginaire $\hat{\chi}'_{AC}$ et $\hat{\chi}''_{AC}$. Ces relations, dites de Kramers – Kronig, se déduisent directement des propriétés analytiques de $\hat{\chi}_{AC}$. En effet, la relation inverse de la définition de l'admittance (3.82) est :

$$\chi_{AC}(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \hat{\chi}_{AC}(\omega) e^{+i\omega t} . \quad (3.87)$$

Comme $\chi_{AC}(t)$ est nulle $\forall t < 0$, il faut bien que $\hat{\chi}_{AC}(\omega)$ n'ait aucune singularité si $\Im\omega \leq 0$; dans le cas contraire, s'il existait un pôle par exemple, le théorème des résidus montre que le second membre de (3.87) ne serait pas identiquement nul pour $t < 0$:

$$\chi_{AC}(t) = 0 \quad \forall t < 0 \quad \iff \quad \hat{\chi}_{AC}(\omega) \text{ analytique dans le demi-plan inférieur} . \quad (3.88)$$

²³En effet, si $\omega = \omega_1 + i\omega_2$, on a $\hat{\chi}_{AC}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt \chi_{AC}(t) e^{-i\omega_1 t} e^{\omega_2 t}$. En raison de la présence dans $\chi_{AC}(t)$ de la fonction Y , cette intégrale va de fait de 0 à $+\infty$ et existe quel que soit $\omega_2 \leq 0$, étant entendu que la transformée de Fourier (3.82) a été supposée exister dès le début. Une condition suffisante pour ceci est que $\chi_{AC}(t)$ soit absolument intégrable : physiquement, cette condition est satisfaite dès que le système contient un amortissement, aussi petit soit-il ; c'est le cas de tous les systèmes physiques d'intérêt.

²⁴Se souvenir que dans (3.82) l'intégrale en temps va de fait de 0 à $+\infty$ puisque la susceptibilité est identiquement nulle pour $t < 0$.

²⁵La fonction prolongée possède forcément des singularités ; dans le cas contraire, elle serait la fonction constante (théorème de Liouville). En ce qui concerne $\chi_{AC}^{(L)}(z)$, toutes les singularités seront dans le demi-plan fermé de gauche, $\Re z \leq 0$.

Considérons maintenant l'intégrale I , où ω est réel :

$$I = \int_{\mathcal{C}} dz' \frac{\hat{\chi}_{AC}(z')}{z' - \omega} \quad (\omega \in \mathbb{R}) . \quad (3.89)$$

\mathcal{C} est le contour $] -R, -\epsilon[\cup \mathcal{C}_\epsilon \cup] \epsilon, +R[$ (voir Fig. 3.1) ; \mathcal{C}_ϵ et \mathcal{C}_R sont des demi-cercles de rayons ϵ et R , centrés en ω et situés dans le demi-plan inférieur. Par le théorème des résidus – et parce que $\hat{\chi}_{AC}(z')$ n'a aucune singularité dans ce demi-plan – l'intégrale I est nulle. Dans les limites $\epsilon \rightarrow 0$ et $R \rightarrow +\infty$, il vient :

$$I \equiv \mathcal{P} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \frac{\hat{\chi}_{AC}(\omega')}{\omega' - \omega} + i\pi \hat{\chi}_{AC}(\omega) = 0 , \quad (3.90)$$

où \mathcal{P} désigne la partie principale de Cauchy. En séparant les parties réelles et imaginaires, on trouve finalement les relations de Kramers – Kronig sous la forme²⁶ :

$$\mathcal{P} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \frac{\hat{\chi}'_{AC}(\omega')}{\omega' - \omega} = \pi \hat{\chi}''_{AC}(\omega) , \quad \mathcal{P} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \frac{\hat{\chi}''_{AC}(\omega')}{\omega' - \omega} = -\pi \hat{\chi}'_{AC}(\omega) . \quad (3.91)$$

$\hat{\chi}'_{AC}$ et $\hat{\chi}''_{AC}$ sont donc reliées par une certaine transformation intégrale – qui porte le nom de transformation de Hilbert. Cette relation, conséquence de la seule causalité, permet de trouver $\hat{\chi}'_{AC}$ à partir de $\hat{\chi}''_{AC}$ ou inversement ; toute l'information physique est contenue dans l'une de ces fonctions²⁷. En pratique, la mesure précise et bien résolue en fréquence de $\hat{\chi}''_{AC}$ (qui est reliée à l'absorption d'énergie, voir ci-dessous, donc aisément mesurable) permet de calculer effectivement $\hat{\chi}'_{AC}$ (et réciproquement).

3.3 Absorption d'énergie

La susceptibilité $\chi_{AC}(t)$ contient aussi toute l'information concernant les échanges d'énergie : on va montrer que le spectre de la puissance absorbée par le système perturbé est très simplement reliée à χ''_{AC} .

En prenant pour simplifier le cas d'un champ externe homogène²⁸, $W = -\mathcal{F}(t)C(q)$, les équations de Hamilton pour l'impulsion p montrent que la force additionnelle résultant de la perturbation W est $F_W = +\mathcal{F}(t)(\partial C/\partial q)$. Il en résulte que le travail reçu par le système (qui est, comme toujours, le travail de la force extérieure) est $d\mathcal{W} = F_W dq = \mathcal{F}(t)(\partial C/\partial q) dq$. En conséquence, la puissance moyenne intantanée reçue (absorbée) par le système est $\mathcal{P}(t)$:

$$\mathcal{P}(t) \equiv \left\langle \frac{d\mathcal{W}}{dt} \right\rangle = \mathcal{F}(t) \left\langle \frac{\partial C}{\partial q} \frac{dq}{dt} \right\rangle \equiv \mathcal{F}(t) \langle \dot{C}(t) \rangle , \quad (3.92)$$

où la moyenne se calcule évidemment avec l'écart à l'équilibre $\delta\rho(t)$ induit par la perturbation, autrement dit $\langle \bullet \rangle = \text{Tr} [\bullet \delta\rho(t)]$. L'énergie reçue par le système de $t = -\infty$ jusqu'à l'instant t est donc l'intégrale de $\mathcal{P}(t)$, soit :

$$\Delta E(t) \equiv \int_{-\infty}^t dt' \mathcal{P}(t') = \int_{-\infty}^t dt' \mathcal{F}(t') \text{Tr} \left[\dot{C}(t') \delta\rho(t') \right] . \quad (3.93)$$

$\delta\rho$ se calcule comme précédemment (voir (3.57)), d'où l'expression intermédiaire de ΔE :

$$\Delta E(t) = \int_{-\infty}^t dt' \int_{-\infty}^{t'} dt'' \mathcal{F}(t') \mathcal{F}(t'') \text{Tr} \left[\dot{C}(t') \{C(t'' - t'), \rho_0\} \right] . \quad (3.94)$$

En jouant notamment avec l'invariance de la trace par permutation et l'invariance par translation dans le temps de la moyenne prise avec ρ_0 , quelques manipulations conduisent finalement à :

$$\Delta E(t) = \int_{-\infty}^t dt' \int_{-\infty}^{t'} dt'' \mathcal{F}(t') \mathcal{F}(t'') \langle \{C(0), \dot{C}(t' - t'')\} \rangle_0 . \quad (3.95)$$

²⁶ Attention : les signes dépendent de la définition précise de $\hat{\chi}_{AC}(\omega)$ et notamment du signe adopté pour $e^{\pm i\omega t}$.

²⁷ Tout comme une (bonne) fonction $f(t)$ et sa transformée de Fourier $f(\omega)$ contiennent chacune en fait exactement la même information.

²⁸ donc \mathcal{F} ne dépend que du temps.

La variation d'énergie entre $\pm\infty$ s'exprime commodément à l'aide de la transformée de Fourier de $\mathcal{F}(t)$:

$$\mathcal{F}(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \hat{\mathcal{F}}(\omega) e^{i\omega t}, \quad \mathcal{F}(t) \in \mathbb{R} \iff \hat{\mathcal{F}}(-\omega) = \hat{\mathcal{F}}^*(\omega); \quad (3.96)$$

après utilisation de $\int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} = 2\pi\delta(\omega)$, on trouve :

$$\Delta E(+\infty) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega |\hat{\mathcal{F}}(\omega)|^2 \omega \int_0^{+\infty} d\tau \langle \{C(0), \dot{C}(\tau)\}_0 \rangle e^{i\omega\tau}. \quad (3.97)$$

Une intégration par parties (en temps) donne (voir la définition (3.82)) :

$$\Delta E(+\infty) = -\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega |\hat{\mathcal{F}}(\omega)|^2 i\omega \int_0^{+\infty} d\tau \langle \{C(0), C(\tau)\}_0 \rangle e^{i\omega\tau} \equiv \frac{-i}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega |\hat{\mathcal{F}}(\omega)|^2 \omega \hat{\chi}_{CC}(-\omega), \quad (3.98)$$

soit finalement :

$$\Delta E(+\infty) = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \omega |\hat{\mathcal{F}}(\omega)|^2 \hat{\chi}_{CC}(\omega). \quad (3.99)$$

L'absorption d'énergie est donc directement liée à la fonction d'autocorrélation de la grandeur C , qui couple le système au champ extérieur – ce qui n'est pas surprenant puisque c'est cette grandeur qui apparaît dans le Hamiltonien.

Il est très fréquent que le champ externe soit quasi-monochromatique, c'est-à-dire oscillant à une pulsation donnée $\omega_0 > 0$ pendant un temps $T \gg \omega_0^{-1}$, auquel cas sa transformée de Fourier est un précurseur de la fonction de Dirac :

$$\mathcal{F}(t) = 2F_0 \cos \omega_0 t \quad (-T/2 < t < +T/2) \iff \hat{\mathcal{F}}(\omega) = \frac{F_0}{\pi} [\delta_T(\omega - \omega_0) + \delta_T(\omega + \omega_0)], \quad (3.100)$$

où $\delta_T(\omega) = \omega^{-1} \sin(\omega T/2)$. Quand $\omega_0 T \gg 1$, les fonctions δ_T dans (3.100) sont très fines, par comparaison avec leur distance mutuelle $2\omega_0$. Il en résulte que le double produit apparaissant formellement dans $|\hat{\mathcal{F}}(\omega)|^2$ est négligeable, d'où :

$$|\hat{\mathcal{F}}(\omega)|^2 \simeq \frac{F_0^2}{\pi^2} [\delta_T^2(\omega - \omega_0) + \delta_T^2(\omega + \omega_0)]. \quad (3.101)$$

Les fonctions $\delta_T^2(\omega \pm \omega_0)$ sont très étroites (leur largeur est $\sim T^{-1}$) et valent $T^2/4$ en leur maximum : leur aire est donc d'ordre T . Par ailleurs, elles filtrent à $\pm\omega_0$ et de ce point de vue agissent comme des fonctions de Dirac. On peut donc écrire $\delta_T^2(\omega \pm \omega_0) \simeq C \delta(\omega \pm \omega_0)$. La constante C est obtenue par intégration en ω sur $]-\infty, +\infty[$ et vaut²⁹ $\pi T/2$. D'où :

$$\delta_T^2(\omega \pm \omega_0) \simeq \frac{\pi}{2} T \delta(\omega \pm \omega_0). \quad (3.103)$$

En injectant ces résultats dans (3.98), on obtient³⁰ (se souvenir que $\hat{\chi}_{CC}''$ est une fonction impaire) :

$$\Delta E(+\infty) = -\frac{1}{2\pi^2} \omega_0 T F_0^2 \hat{\chi}_{CC}''(\omega_0). \quad (3.106)$$

On vérifie sans peine que le second membre est bien homogène à une énergie. Ce résultat important montre que l'énergie *absorbée* par interaction avec un champ monochromatique est essentiellement donnée par la partie imaginaire de la susceptibilité, elle-même reliée très simplement aux fluctuations d'équilibre de C .

²⁹On utilise l'égalité :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{\sin^2 \frac{x}{2}}{x^2} = \frac{\pi}{2} \quad (3.102)$$

qui peut se démontrer par le théorème des résidus.

³⁰Avec la définition alternative :

$$\hat{\chi}_{AC}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \chi_{AC}(t) e^{-i\omega t} \quad (3.104)$$

(3.106) devient :

$$\Delta E(+\infty) = -\frac{1}{\pi} \omega_0 T F_0^2 \hat{\chi}_{CC}''(\omega_0). \quad (3.105)$$

3.4 Théorème de fluctuation – dissipation

Dans les sections précédentes ont été établis les liens d'une part entre fluctuations d'équilibre et réponse linéaire, d'autre part entre fluctuations et absorption d'énergie. Il s'avère ainsi que fluctuations, dissipation et réponse (linéaire) forment un noyau dur et solidaire caractérisé par des relations très générales conduisant à ce que l'on appelle généralement le théorème de fluctuation-dissipation (abrégé en TFD, ou FDT en anglais). Ce théorème fondamental s'exprime de bien des façons ; sa première formulation remonte aux travaux d'Einstein à propos du mouvement Brownien (1905) et sera reprise au chapitre 7. La démonstration générale est simple et part de la relation (3.79), qui permet d'écrire (comparer (3.75) et (3.80)) :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle \{C(0), A(t)\} \rangle_0 e^{-i\omega t} = \beta \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle \dot{C}(0) A(t) \rangle_0 e^{-i\omega t} , \quad (3.107)$$

d'où l'on déduit (utiliser l'invariance par translation dans le temps de la fonction de corrélation d'équilibre et intégrer par parties le second membre de (3.107)) :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle \{C(0), A(t)\} \rangle_0 e^{-i\omega t} = -i\beta\omega \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle C(0)A(t) \rangle_0 e^{-i\omega t} . \quad (3.108)$$

Cette relation, lue à l'envers :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle C(0)A(t) \rangle_0 e^{-i\omega t} = i \frac{k_B T}{\omega} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle \{C(0), A(t)\} \rangle_0 e^{-i\omega t} \quad (3.109)$$

constitue l'énoncé du TFD, suivant la terminologie de KUBO [12]. L'intégrand au second membre de (3.109) contient "presque" $\chi_{AC}(t)$ – il ne lui manque que le facteur Y , voir (3.75). On formule le TFD plus précisément dans deux cas importants, où apparaissent tout naturellement les parties réelle et imaginaire de la transformée de Fourier de la susceptibilité :

- si $\langle \{C(0), A(t)\} \rangle_0$ est une fonction paire en temps, alors (3.109) s'écrit :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle C(0)A(t) \rangle_0 e^{-i\omega t} = 2i \frac{k_B T}{\omega} \chi'_{AC}(\omega) \quad (3.110)$$

- si $\langle \{C(0), A(t)\} \rangle_0$ est une fonction impaire en temps, c'est le cas pour une fonction d'auto-corrélation comme il en apparaît une pour l'absorption d'énergie, alors (3.109) s'écrit :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle C(0)A(t) \rangle_0 e^{-i\omega t} = -2 \frac{k_B T}{\omega} \chi''_{AC}(\omega) . \quad (3.111)$$

À titre d'exemple, soit un électrolyte formé, pour simplifier, d'une espèce d'ions (de charge Q) beaucoup plus mobiles que les ions de charge opposée ; ces derniers peuvent être considérés comme fixes en première approximation et le courant (électrique) est majoritairement transporté par l'espèce la plus mobile. Un champ électrique extérieur $\vec{\mathcal{E}}(t)$ se manifeste par le terme de couplage $-\sum_j Q \vec{r}_j \cdot \vec{\mathcal{E}} \equiv -\vec{D} \cdot \vec{\mathcal{E}}$. Par comparaison avec les formules générales, D , projection de \vec{D} le long de $\vec{\mathcal{E}}$, va remplacer C . En présence du champ, il apparaît un courant moyen non-nul, $\langle \vec{J}_e \rangle$, qui joue ici le rôle de $\delta\langle A \rangle$. La susceptibilité décrit la réponse du milieu en terme d'un courant électrique résultant du champ extérieur : χ_{AC} est donc ici la conductivité, traditionnellement notée σ . La formule (3.75) devient :

$$\sigma(t) = Y(t) \langle \{D(0), J_e(t)\} \rangle_0 , \quad (3.112)$$

cependant que (3.80) donne :

$$\sigma(t) = \beta Y(t) \langle J_e(0) J_e(t) \rangle_0 . \quad (3.113)$$

Cette dernière expression vient de $\vec{J}_e = \sum_j Q \vec{v}_j$ et de $\vec{v}_j = \dot{\vec{r}}_j$, d'où $J_e = \dot{D}$. Si le champ externe est harmonique, $\mathcal{E}(t) = \Re \mathcal{E} e^{i\omega t}$, et alors (3.81) donne :

$$\langle J_e \rangle(t) = \Re \mathcal{E} e^{i\omega t} \hat{\sigma}(\omega) , \quad (3.114)$$

où :

$$\hat{\sigma}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt \sigma(t) e^{-i\omega t} \quad (3.115)$$

est la conductivité en fréquence du milieu ionique. Au total, on obtient la formule dite de KUBO :

$$\hat{\sigma}(\omega) = \beta \int_0^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \langle J_e(0) J_e(t) \rangle_0 . \quad (3.116)$$

La conductivité est donc essentiellement donnée par les fluctuations du courant dans l'état d'équilibre³¹.

3.5 Relaxation à partir d'un état (faiblement) hors d'équilibre

Tous les résultats précédents s'appliquent également au cas d'une perturbation quasi-statique montant très lentement à partir de $t = -\infty$ jusqu'à un instant fini, choisi comme $t = 0$, puis supprimée à partir de cet instant [13]. La perturbation conduit peu à peu (adiabatiquement) le système vers un état hors d'équilibre, qui, à partir de $t = 0$, va pouvoir relaxer vers l'état d'équilibre, retrouvé à $t = +\infty$.

Pour modéliser une telle perturbation, on pose :

$$\mathcal{F}(t) = \mathcal{F} Y(-t) e^{\epsilon t} \quad (3.117)$$

où ϵ , positif, est l'inverse du temps de montée du champ externe ; la montée infiniment lente s'obtient en prenant la limite $\epsilon \rightarrow 0$. La perturbation est supposée petite, pour que l'on puisse utiliser le formalisme de la section précédente ; il en résulte que l'état ainsi engendré à $t = 0$ est *faiblement* hors d'équilibre³² : la relaxation à partir d'un état fortement hors d'équilibre ne relève donc pas du traitement qui suit. En tout cas, quel que soit t , la réponse linéaire est :

$$\delta\langle A \rangle(t) = \int_{-\infty}^t dt' \chi_{AC}(t-t') \mathcal{F} e^{\epsilon t'} Y(-t') . \quad (3.118)$$

En raison du facteur $Y(-t')$, si $t \geq 0$ l'intégrale va de fait seulement jusqu'à $t' = 0$ – s'agissant d'analyser la relaxation une fois la perturbation supprimée, on suppose $t > 0$ dans la suite. En introduisant la transformée de Fourier de la susceptibilité (3.82), on trouve facilement :

$$\delta\langle A \rangle(t) = \mathcal{F} \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{\hat{\chi}_{AC}(\omega)}{\omega + i\epsilon} e^{i\omega t} \quad (\forall t > 0) . \quad (3.119)$$

Ce résultat met en évidence le rôle de la susceptibilité statique $\hat{\chi}(\omega = 0)$. En effet, on déduit de (3.119) que :

$$\delta\langle A \rangle(t = 0) = \mathcal{F} \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{\hat{\chi}_{AC}(\omega)}{\omega + i\epsilon} \quad (3.120)$$

et, en calculant l'intégrale par résidus (on ferme par un grand demi-cercle situé dans le demi-plan inférieur, il y a un seul pôle en $-i\epsilon$ puisque $\hat{\chi}_{AC}$ est analytique dans ce domaine), on trouve à la limite $\epsilon \rightarrow 0$:

$$\delta\langle A \rangle(t = 0) = \mathcal{F} \hat{\chi}_{AC}(-i0) . \quad (3.121)$$

La réponse finale³³ à une perturbation montant infiniment lentement est donc donnée par la susceptibilité statique, ce qui est satisfaisant physiquement. L'argument $-i0$ dans (3.121) est à prendre au sérieux : $\hat{\chi}_{AC}$ peut fort bien avoir une coupure passant par l'origine !

De plus, (3.119) montre le rôle essentiel joué par les singularités de $\hat{\chi}_{AC}(\omega)$. En effet, il s'agit d'étudier la relaxation du système, une fois la perturbation éteinte ; t étant positif, on peut facilement calculer l'intégrale par résidus en refermant par un grand demi-cercle situé dans le demi-plan *supérieur*, qui contient précisément toutes

³¹Dans l'état d'équilibre, la valeur moyenne du courant est nulle.

³²La description des situations loin de l'équilibre relève d'équations du genre équation maîtresse ou équation de Fokker - Planck, voir chapitre 8.

³³C'est-à-dire juste à l'issue de la perturbation.

les singularités de $\hat{\chi}_{AC}$. En supposant pour l'instant que $\hat{\chi}_{AC}$ ne possède que des pôles simples $\{z_\alpha = \omega_\alpha + i\gamma_\alpha\}$ avec $\gamma_\alpha > 0$, on peut développer $\hat{\chi}_{AC}(z)$ sur ses pôles et écrire :

$$\hat{\chi}_{AC}(z) = \sum_{\alpha} \frac{\Gamma_{\alpha}}{z - z_{\alpha}} , \quad (3.122)$$

Après intégration selon (3.119) et prenant en fin de course la limite $\epsilon \rightarrow 0$, on trouve³⁴ :

$$\delta\langle A \rangle(t) = -\mathcal{F} \sum_{\alpha} \frac{\Gamma_{\alpha}}{\omega_{\alpha} + i\gamma_{\alpha}} e^{i\omega_{\alpha}t} e^{-\gamma_{\alpha}t} . \quad (3.123)$$

L'étude de la relaxation permet ainsi de mettre en évidence les fréquences propres ω_{α} du système et les constantes de temps γ_{α} , inverses des temps de relaxation du mode propre α ; chaque poids Γ_{α} donne la mesure de l'importance du mode α .

L'équation (3.123) ne doit pas abuser, en laissant croire que la relaxation est, en fin de compte, toujours exponentielle³⁵. Elle a été établie avec l'hypothèse que les seules singularités étaient des pôles (simples d'ailleurs, mais ceci est un détail). Si au contraire $\hat{\chi}_{AC}(\omega)$ a une coupure, la somme va se transformer en intégrale, où figure une certaine densité ρ_s de singularités. Quand on "empile" continûment des exponentielles, tout peut arriver ; en particulier, si ρ_s diverge à l'origine, on accumule des exponentielles à décroissance très lente ; le plus souvent ceci donne au total une décroissance hyper-lente, du genre loi-puissance $t^{-\alpha}$, ou même logarithmique. D'ailleurs, même s'il n'y a que des pôles simples, mais en nombre infini (*i. e.* si $\hat{\chi}_{AC}$ a une infinité *dénombrable* de singularités), il se peut encore que le comportement aux grands temps ne soit pas exponentiel : il suffit pour cela que l'origine soit un point d'accumulation et que la distribution des pôles se "compactifie" suffisamment vite au fur et à mesure que l'on s'en rapproche.

Clairement, la fonction $\hat{\chi}_{AC}/(\omega + i0)$, tout comme l'admittance, joue également un rôle majeur ; elle porte le nom de fonction spectrale. La réalité de $\delta\langle A \rangle$ impose des symétries aux singularités ; dans le cas de pôles simples, quel que soit le mode α , il lui est associé un autre mode α' tel que :

$$\omega_{\alpha'} = -\omega_{\alpha} \quad \gamma_{\alpha'} = \gamma_{\alpha} \quad \Gamma_{\alpha'} = -\Gamma_{\alpha}^* . \quad (3.124)$$

Compte tenu de ceci, et du développement (3.122), il faut que :

$$\hat{\chi}_{AC}^*(z) = \hat{\chi}_{AC}(-z^*) . \quad (3.125)$$

Cette propriété de symétrie se vérifie immédiatement sur la relation de définition (3.82).

3.6 Relations de réciprocité d'Onsager

À diverses reprises, l'invariance par translation dans le temps des fonctions de corrélation d'équilibre a été utilisée :

$$\Gamma_{AC}(t) \equiv \langle A(t)C(0) \rangle_0 = \langle A(0)C(-t) \rangle_0 = \langle C(-t)A(0) \rangle_0 . \quad (3.126)$$

d'où :

$$\Gamma_{AC}(t) = \Gamma_{CA}(-t) , \quad (3.127)$$

mais une telle relation ne dit rien sur la parité de Γ_{AC} , sauf bien sûr si $A = C$, auquel cas la fonction d'auto-corrélation est paire. Elle énonce simplement une parenté entre la réponse en A (resp. C) quand la perturbation externe se couple à la grandeur C (resp. A) du système étudié.

Il existe une autre symétrie conduisant à des résultats intéressants : c'est la symétrie par renversement du temps ([2], p. 598). Par un tel changement, les coordonnées restent ce qu'elles sont, tandis que les vitesses

³⁴Le signe $-$ vient du i en facteur dans (3.119) et du $+2i\pi$ venant du théorème des résidus.

³⁵Au bout d'un certain temps, le terme ayant le plus petit γ_{α} finira par dominer (exponentiellement) tous les autres et sera le seul visible, à condition toutefois que le pôle z_{α} correspondant soit bien "isolé" dans le plan complexe. Comme d'habitude, le comportement aux grands temps est dominé par les propriétés spectrales dans le voisinage de l'origine du plan complexe des fréquences.

changent de signe – tout comme un champ magnétique puisque les sources élémentaires du champ sont des boucles de courant. Compte tenu de l'invariance des équations du mouvement mécanique par renversement du temps, on a :

$$\langle A(t)C(0) \rangle_0 = \langle A(-t)C(0) \rangle_0^\dagger = \langle A(0)C(t) \rangle_0^\dagger = \langle C(t)A(0) \rangle_0^\dagger \quad (3.128)$$

où l'exposant \dagger note la situation où le sens du temps a été inversé ; compte tenu de (3.127), ceci se réécrit comme suit :

$$\Gamma_{AC}(t) = \Gamma_{CA}(t)^\dagger . \quad (3.129)$$

Cette relation de symétrie, due à Onsager, est le point de départ permettant d'établir des relations plus particulières très importantes puisqu'elles constituent les fondements de la thermodynamique des processus irréversibles. L'idée-clé d'Onsager consiste à définir des coefficients cinétiques, usuellement notés L_{jk} , représentant (au sein d'un formalisme linéaire) la régression des fluctuations thermiques d'équilibre, et à poser comme postulat que cette régression obéit aux équations de relaxation ([14], § 4.6.1. II, p. 184). Les équations dynamiques étant symétriques par renversement du temps, cette symétrie se reporte sur les coefficients cinétiques L_{jk} .

Par exemple, du postulat d'Onsager il résulte que l'on peut étudier la dynamique des fluctuations de température en partant d'une équation ordinaire de diffusion pour l'écart δT de température par rapport à la valeur homogène d'équilibre :

$$\rho c \frac{\partial}{\partial t} \delta T(\vec{r}, t) = \text{div}[\hat{\kappa} \cdot \vec{\nabla} \delta T(\vec{r}, t)] . \quad (3.130)$$

ρ est la densité, c la capacité calorifique et $\hat{\kappa}$ le tenseur de conductivité thermique. Les éléments de ce dernier obéissent précisément à des relations de symétrie résultant de la symétrie par renversement du temps.

Chapitre 4

Propriétés statiques des liquides

4.1 Description statistique d'un liquide

La description théorique des gaz dilués et des solides se fonde en grande partie sur la considération d'une situation limite, à partir de laquelle sont construites des méthodes permettant de décrire les systèmes réels. Dans le cas d'un gaz, le point de départ est le gaz parfait, domaine d'action du désordre "parfait" (c'est l'hypothèse du chaos moléculaire) et représentant la situation extrême d'une dilution infinie. À partir de ce cas-limite, on peut développer des descriptions plus fines rendant compte des interactions, ou représentant convenablement les collisions (équation de Boltzmann). Pour un solide cristallisé, le cristal parfait constitue le modèle primaire, sur lequel sont bâties toutes les méthodes visant à décrire les propriétés des solides réels (transport, propriétés électroniques, défauts, etc.).

Pour un liquide, rien de tel n'existe : il n'existe pas de modèle simple et évident constituant une approximation d'ordre zéro¹. Par exemple, dans un liquide, il existe un ordre à courte portée, représenté quantitativement par la fonction de corrélation de paire $g(\vec{r})$ introduite ci-dessous et révélé par la diffusion X ou neutronique, intermédiaire entre l'ordre à portée infinie du cristal et le désordre absolu qui règne au sein d'une phase gazeuse diluée. D'un autre côté, il existe évidemment des similitudes entre un liquide et un gaz : rappelons que, au-dessus de la température critique, rien ne permet de distinguer un liquide d'un gaz. De la même façon, près du point de fusion, un solide n'est pas vraiment très différent d'un liquide.

La difficulté à décrire dans le détail la structure des liquides n'est pas tant de nature conceptuelle que technique : les fondements théoriques ont été posés depuis longtemps, notamment par Frenkel, Kirkwood, Bogolyubov, Born et Green ; la difficulté est essentiellement de nature calculatoire et c'est pourquoi le développement rapide des ordinateurs a permis d'obtenir, au moins dans les cas les plus simples, des renseignements précis sur le plan quantitatif.

La structure des liquides est, en principe, complètement décrite par un ensemble de fonctions de distribution, dont la fonction de paire. Leur calcul théorique repose sur des méthodes issues de la Mécanique Statistique et utilisant ses concepts, qui ont une portée universelle en Physique. Pour fixer les idées, on se placera le plus souvent dans le cadre du formalisme canonique et, pour simplifier, on admettra que les particules constituant le liquide sont ponctuelles, à symétrie sphérique (monopôles) et dénuées² de structure interne.

Le Hamiltonien des N particules classiques³ constituant le liquide est :

$$H = \sum_{n=1}^N \frac{p_n^2}{2m} + H_{\text{int}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \equiv E_{\text{cin}} + H_{\text{int}} . \quad (4.1)$$

¹De ce point de vue, la théorie des verres a le même statut que la Physique des Liquides.

²Ceci exclut le cas des molécules polaires, caractérisées notamment par un *vecteur*, leur moment dipolaire.

³On se place dans un cadre strictement classique ; comme mentionné au chapitre 1, ce choix repose sur l'hypothèse $\rho^{1/3}\lambda_{\text{Th}} \ll 1$, exprimant que la distance typique entre deux particules est supposée très grande devant la longueur d'onde thermique au sens de de Broglie – ou, de façon équivalente, que la longueur d'onde "tend vers zéro", auquel cas la mécanique ordinaire reprend alors ses droits, tout comme l'optique géométrique vis-à-vis de l'optique ondulatoire. C'est fondamentalement une approximation "haute" température.

Pour N particules identiques, le Hamiltonien H_{int} est totalement symétrique vis-à-vis du groupe des permutations de N objets. Comme on l'a vu au chapitre 1, la fonction de partition canonique, notée ici Z_N , s'écrit :

$$Z_N = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3N/2} \int_V d^{3N} r e^{-\beta H_{\text{int}}} \equiv \frac{1}{N!} \lambda_{\text{Th}}^{-3N} Q_N \quad (\lambda_{\text{Th}} = h/\sqrt{2\pi m k_B T}) . \quad (4.2)$$

Par la relation $e^{-\beta F} = Z_N$, on en déduit l'énergie libre de Helmholtz :

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln \left[\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3N/2} \frac{Q_N}{N!} \right] . \quad (4.3)$$

De ceci, on déduit les expressions théoriques des grandeurs thermodynamiques [15] :

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} = \frac{k_B T}{Q_N} \left(\frac{\partial Q_N}{\partial V} \right)_{T, N} \equiv k_B T \left(\frac{\partial}{\partial V} \ln Q_N \right)_{T, N} , \quad (4.4)$$

la dernière expression résultant d'une certaine désinvolture : on écrit une fonction (le logarithme) d'une grandeur dimensionnée physiquement (Q_N est homogène à [longueur] 3N). De la même façon, on a :

$$E = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} = \frac{3}{2} N k_B T + k_B T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \ln Q_N \right)_{V, N} , \quad (4.5)$$

$$\begin{aligned} S &= - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} \\ &= \frac{5}{2} N k_B - N k_B \ln N + \frac{3}{2} N k_B \ln \frac{m k_B T}{2\pi \hbar^2} + k_B \ln Q_N + k_B T \left(\frac{\partial}{\partial T} \ln Q_N \right)_{V, N} , \end{aligned} \quad (4.6)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V, T} = -k_B T \left(\frac{\partial}{\partial N} \ln Q_N \right)_{V, T} + k_B T \ln N - \frac{3}{2} k_B T \ln \frac{m k_B T}{2\pi \hbar^2} . \quad (4.7)$$

Pour arriver à (4.6) et (4.7), $N!$ a été approximé par la formule de Stirling, qui permet d'écrire $\ln N! \simeq N \ln N - N$. Dans le cas d'un gaz parfait, on a simplement $Q_N = V^N$, d'où résultent les relations bien connues ($\rho = N/V$ est la densité) :

$$F_{\text{GP}} = -k_B T \ln \left[\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3N/2} \frac{V^N}{N!} \right] , \quad (4.8)$$

$$P_{\text{GP}} = k_B T \rho , \quad E_{\text{GP}} = \frac{3}{2} N k_B T \quad (4.9)$$

$$S_{\text{GP}} = \frac{5}{2} N k_B - N k_B \ln \rho + \frac{3}{2} N k_B \ln \frac{m k_B T}{2\pi \hbar^2} , \quad (4.10)$$

$$\mu_{\text{GP}} = k_B T \ln \rho - \frac{3}{2} k_B T \ln \frac{m k_B T}{2\pi \hbar^2} . \quad (4.11)$$

Il est commode d'écrire les grandeurs thermodynamiques par référence à ce cas idéal du gaz parfait. Pour un fluide de particules en interaction, on a :

$$F = F_{\text{GP}} - k_B T \ln \frac{Q_N}{V^N} \quad (4.12)$$

$$S = S_{\text{GP}} + \frac{1}{T} [E - E_{\text{GP}} - (F - F_{\text{GP}})] = S_{\text{GP}} + \frac{1}{T} (E - E_{\text{GP}}) + k_B \ln \frac{Q_N}{V^N} . \quad (4.13)$$

La différence ($E - E_{\text{GP}}$) n'est autre que $\langle H_{\text{int}} \rangle$, moyenne canonique de l'énergie potentielle totale d'interaction des N particules. Au passage, on remarque que l'extensivité de E , F , S , ... exige que dans la limite thermodynamique :

$$Q_N = (\text{quelque chose})^N + \dots \quad (4.14)$$

où les ... représentent des termes sous-dominants en N . Dans la toute suite, on admettra que l'interaction représentée par $H_{\text{int}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ peut toujours s'écrire comme une somme de termes à deux particules (hypothèse d'additivité) :

$$H_{\text{int}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{j < k} v(\|\vec{r}_j - \vec{r}_k\|) \equiv \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} v(\|\vec{r}_j - \vec{r}_k\|) . \quad (4.15)$$

Cette hypothèse n'est pas nécessaire dans les cas simples et si on envisage un traitement microscopique détaillé en terme des seules interactions "fondamentales" (ici essentiellement la loi de Coulomb). En réalité, ceci est parfois une vue de l'esprit dont la mise en pratique est hors de portée. Dans certains cas complexes – par exemple un milieu polaire soumis à un champ électrique – l'interaction entre les particules se fait par le biais de leurs moments dipolaires ; mais le moment de chacune d'entre elles contient une contribution induite dépendant du champ créé par toutes les autres – ce qui conduit à l'émergence de modes dits collectifs ; au total, il existe dans ce cas des interactions à plus de deux corps et H_{int} ne se réduit pas à une forme telle que (4.15)⁴.

Une fois admise l'équation (4.15), la question se pose de modéliser la fonction $v(r)$. Pour un fluide constitué de particules globalement neutres (atomes, molécules, etc.), la partie longue portée de $v(r)$ est bien connue, c'est l'interaction (attractive) de van der Waals⁵. En revanche, aux petites distances, $v(r)$ doit présenter un front raide positif, traduisant le fait que chaque particule a sa propre identité et résiste donc à l'invasion de son domaine réservé par une autre particule (fondamentalement, cette robustesse intrinsèque est une conséquence du principe de Pauli). La représentation précise de cette portion du potentiel n'est pas décisive et on la choisit souvent pour la commodité du calcul. Notons toutefois que la répulsion à courte distance est nécessaire pour l'existence de la limite thermodynamique : à défaut, le fluide collapserait sur lui-même et les interactions donneraient une contribution $\propto N^2$ à l'énergie totale, laquelle ne serait pas extensive.

Au total, un choix classique est le potentiel "6 – 12" de Lennard - Jones :

$$v(r) = 4v_0 \left[\left(\frac{a}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{a}{r} \right)^6 \right] . \quad (4.16)$$

a est une longueur, où $v(r)$ est minimum, v_0 est une énergie ; ces grandeurs sont ajustées en fonction du fluide précisément analysé. Un autre choix, moins commode techniquement, est le potentiel de Morse :

$$v(r) = v_0 [e^{-2b(r-a)} - 2e^{-b(r-a)}] , \quad (4.17)$$

qui est aussi souvent utilisé en Mécanique Quantique pour décrire le potentiel internucléaire d'une molécule diatomique. Enfin, on adopte parfois une répulsion de sphère dure associée à une queue de van der Waals :

$$v(r) = +\infty \quad \text{si } r < a , \quad v(r) = -v_0 \left(\frac{a}{r} \right)^6 \quad \text{si } r > a . \quad (4.18)$$

Dans tous les cas, indépendamment du choix de la fonction v et pour des raisons purement dimensionnelles, v peut s'écrire :

$$v(r) = v_0 u \left(\frac{r}{a} \right) \quad (4.19)$$

où u est sans dimension. Il en résulte que $Q_N = a^{3N} q_N(k_B T/v_0, V/a^3)$, où q_N est une certaine fonction, également adimensionnée et ne dépendant que de u . Compte tenu de ceci et des expressions théoriques des grandeurs thermodynamiques (4.4) - (4.7), on a⁶ :

$$P = \frac{v_0}{a^3} \varpi \left(\frac{k_B T}{v_0}, \frac{V}{a^3} \right) , \quad E = v_0 \varepsilon \left(\frac{k_B T}{v_0}, \frac{V}{a^3} \right) , \quad (4.20)$$

⁴L'apparition d'interactions à plus de deux corps est classique dès que l'on fait des sommations partielles sur certains degrés de liberté, par exemple quand on fait un *coarse-graining* ou lors d'une étape de renormalisation. Ainsi, dans le modèle d'Ising à deux dimensions, partant d'interactions banales entre deux spins premiers voisins, la "décimation" d'un site sur deux produit des interaction entre plaquettes.

⁵L'interaction de van der Waals résulte de l'échange de photons virtuels entre deux objets neutres (atomes ou molécules). L'énergie potentielle correspondante varie de fait comme r^{-6} aux grandes distances pertinentes pour la physique ordinaire ; toutefois, aux très grandes distances, la dépendance change pour une raison très simple : plus les objets neutres sont éloignés l'un de l'autre, plus les photons mettent de temps à aller de l'un à l'autre. Il en résulte que la décroissance de l'interaction est plus rapide que ne l'affirme la loi de van der Waals ordinaire.

⁶ ϖ et ε sont sans dimension.

où ϖ et ε sont certaines fonctions, qui sont des fonctionnelles de u . En introduisant les variables réduites adimensionnées :

$$t^* = \frac{k_B T}{v_0}, \quad v^* = \frac{V}{a^3}, \quad p^* = \frac{a^3}{v_0} P, \quad e^* = \frac{E}{v_0}, \quad (4.21)$$

il vient :

$$p^* = \varpi(t^*, v^*), \quad e^* = \varepsilon(t^*, v^*). \quad (4.22)$$

(4.22) signifie que, indépendamment des valeurs numériques des constantes a et v_0 , qui varient d'un fluide à l'autre, tous les fluides justiciables d'une même fonction u dans (4.19) obéiront aux mêmes équations (4.22). L'existence des fonctions universelles ϖ et ε exprime ce que l'on appelle la "loi des états correspondants". Avec $v_0 \sim 0.1$ eV et $a \sim 1 \text{ \AA}$, (4.20) donne $P \sim 1$ atm quand $\varpi \sim 1$; en revanche, $\varepsilon \sim N$.

4.2 Développement du Viriel

Le développement du Viriel est un développement de l'équation d'état en puissance de la densité ρ . L'ordre zéro est évidemment la loi des gaz parfaits. Le calcul des différents termes est une entreprise colossale : il s'agit ici seulement de donner les idées de base.

En statistique classique, la somme de configuration Q_N est :

$$Q_N = \int_V \prod_{j=1}^N d^3 r_j e^{-\beta \sum_{j < k} v(\|\vec{r}_j - \vec{r}_k\|)} = \int_V \prod_{j=1}^N d^3 r_j \prod_{1 \leq j < k \leq N} e^{-\beta v(\|\vec{r}_j - \vec{r}_k\|)}. \quad (4.23)$$

Il est commode d'introduire⁷ la fonction $f(r) = e^{-\beta v(r)} - 1$ et de poser $f_{jk} \equiv f(\|\vec{r}_j - \vec{r}_k\|)$. L'intégrale (4.23) s'écrit alors :

$$Q_N = \int_V \prod_{j=1}^N d^3 r_j \prod_{1 \leq j < k \leq N} (1 + f_{jk}). \quad (4.24)$$

On peut maintenant développer le produit en l'ordonnant suivant les puissances croissantes des f_{ij} ; on obtient ainsi la série formelle :

$$Q_N = \int_V \prod_{j=1}^N d^3 r_j \left[1 + \sum_{1 \leq j < k \leq N} f_{jk} + \sum_{1 \leq j < k \leq l < m \leq N} f_{jk} f_{lm} + \dots \right]. \quad (4.25)$$

Le terme linéaire en f représente l'interaction de deux particules, sommée sur toutes les paires possibles. Le terme quadratique est l'interaction active pour deux paires distinctes (si tous les indices sont différents) ou pour un triplet de particules (si $k = l$). L'examen détaillé des différents termes (voir [15] pour les détails) révèle que chacun d'entre eux peut s'exprimer à l'aide d'intégrales dites irréductibles, notées β_k , portant sur la fonction f ; par définition conventionnelle, l'indice k est égal au nombre de variables \vec{r}_i faisant l'objet d'une intégration⁸. Les premières sont précisément définies comme suit ($[\beta_k] = L^{3k}$) :

$$\beta_0 = 1, \quad \beta_1 = \int_V d^3 r f(r), \quad \beta_2 = \frac{1}{2} \int_V \int_V d^3 r_1 d^3 r_2 f(r_1) f(r_2) f(r_{12}), \quad \dots \quad (4.26)$$

Pour des raisons purement dimensionnelles, les β_k sont de la forme :

$$\beta_k = a^{3k} b_k(\beta v_0), \quad (4.27)$$

où a est une longueur caractéristique du potentiel de paire (sa portée par exemple), v_0 est l'échelle d'énergie de $v(\vec{r})$, les b_k sont des fonctions sans dimension et $\beta = \frac{1}{k_B T}$. Par ailleurs, les β_k doivent avoir une limite finie dans la limite thermodynamique, ce qui impose une restriction sérieuse à la décroissance de $v(r)$ à l'infini ; quand cette limite existe, elle est évidemment indépendante de V : les β_k sont des fonctions de la seule température.

⁷La fonction f est identiquement nulle en l'absence d'interactions. Pour une interaction purement attractive (resp. répulsive) (et si le zéro d'énergie potentielle est à l'infini), la fonction f est définie positive (resp. négative). Pour une interaction du genre de celle envisagée ici, f tend vers -1 aux petits r , s'annule en même temps que v et tend vers zéro quand $r \rightarrow +\infty$.

⁸ k n'est pas le nombre de facteurs f_{ij} . Voir [15], section 1. 4.

La forme générale de β_k est loin d'être simple, et le calcul de Q_N selon (4.25) l'est encore moins. On peut toutefois deviner d'avance la forme asymptotique de Q_N dans la limite thermodynamique ($N \rightarrow +\infty$, $V \rightarrow +\infty$, $N/V = \rho = \text{constante}$). En effet, selon (4.12) et convaincu d'avance que le fluide relève de la Thermodynamique, on peut écrire *a priori* que, dans cette limite, Q_N est de la forme :

$$Q_N = V^N e^{N\Phi} + \text{termes sous-dominants} , \quad (4.28)$$

ce qui assure que l'énergie libre de Helmholtz F est une grandeur intensive ; tout l'enjeu est alors de calculer la fonction Φ , qui est strictement nulle pour le fluide parfait. On peut montrer que, dans la limite thermodynamique, Φ peut s'exprimer comme une série entière de la densité ([15], p. 27) :

$$\Phi = \sum_{k=1}^{+\infty} \frac{\beta_k \rho^k}{(k+1)} . \quad (4.29)$$

Il en résulte que l'énergie libre F admet également, dans cette limite, un développement en puissances de la densité ρ (voir (4.12)) :

$$F = F_{GP} - Nk_B T \sum_{k=1}^{+\infty} \frac{\beta_k}{(k+1)} \rho^k , \quad (4.30)$$

F_{GP} correspondant au fluide parfait sans interaction (4.8). Ceci étant acquis, il en va de même pour toutes les grandeurs thermodynamiques ; en particulier, la pression P apparaît elle aussi sous la forme d'un certain développement :

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, \dots} = N \frac{k_B T}{V} [1 - B(T) \rho - C(T) \rho^2 - \dots] . \quad (4.31)$$

Ceci constitue le développement du Viriel ; le premier terme redonne la loi des gaz parfaits. Les fonctions $B(T)$, $C(T)$, \dots , sont appelées traditionnellement les coefficients du Viriel. Il est clair qu'un tel développement n'a d'intérêt que pour des densités pas trop élevées. Typiquement, on doit avoir des inégalités du genre $\rho \ll a^3 b_1(\beta v_0)/b_2(\beta v_0)$.

Les coefficients B et C s'expriment en fonction des intégrales irréductibles⁹ :

$$B = \frac{1}{2} \beta_1 = 2\pi \int_0^{+\infty} r^2 dr [e^{-\beta v(r)} - 1] , \quad C = \frac{2}{3} \beta_2 \quad (4.32)$$

Ainsi, la connaissance de l'interaction de paire v permet de calculer immédiatement la première correction à l'équation du fluide parfait. Pour une répulsion à courte distance en sphère dure et une queue de van der Waals (voir (4.18)), et pour $v_0 \ll k_B T$, le coefficient B vaut ([2] p. 425) :

$$B(T) \simeq \frac{2\pi}{3} a^3 \left(-1 + \frac{v_0}{k_B T} \right) . \quad (4.33)$$

D'une façon générale, compte tenu de (4.32), B est positif à basse température, négatif dans le cas contraire. Ceci se comprend bien physiquement : à basse température, deux molécules ont plus de facilité à occuper des configurations de faible énergie, correspondant à la partie fortement attractive du potentiel d'interaction $v(r)$; cette prédisposition à l'appariement éphémère tend évidemment à *diminuer* la pression, d'où, par (4.31) une correction *négative* à la loi des gaz parfaits.

Le développement du Viriel (4.31) constitue également une justification théorique de l'équation d'état de van der Waals. En effet, en ne retenant que la première correction – ce qui n'a de sens que si $\rho a^3 \ll 1$ –, et compte tenu de (4.33), la pression s'écrit :

$$P = k_B T \left[\rho + \frac{2\pi}{3} a^3 \left(1 - \frac{v_0}{k_B T} \right) \rho^2 \right] . \quad (4.34)$$

Comme $\rho a^3 \ll 1$, $(1 + 2\pi a^3 \rho/3) \approx 1/(1 - 2\pi a^3 \rho/3)$ et on obtient finalement [2] :

$$\left(P + \frac{2\pi}{3} a^3 v_0 \frac{N^2}{V^2} \right) \left(V - N \frac{2\pi}{3} a^3 \right) = N k_B T . \quad (4.35)$$

Cette équation a très exactement la forme de l'équation d'état de van der Waals, sur laquelle il sera revenu en détails dans le chapitre 5.

⁹Voir note 12

4.3 Fonction de corrélation spatiales

Les fonctions de corrélation spatiales sont des fonctions construites sur les densités de probabilités de trouver plusieurs particules en différents points de l'espace et décrivent l'interdépendance statistique des positions. Pour un système canonique, la densité à N particules est liée au poids de Boltzmann construit sur la seule énergie d'interaction¹⁰ H_{int} :

$$P_N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{Q_N} \exp[-\beta H_{\text{int}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)] . \quad (4.36)$$

Le facteur $\frac{1}{Q_N}$ assure la normalisation à l'unité de la densité P_N ; celle-ci permet d'écrire la probabilité élémentaire :

$$dP_N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = P_N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N \quad (4.37)$$

de trouver une particule autour de d^3r_1 , une autre autour de d^3r_2, \dots et la dernière autour de d^3r_N . L'information contenue dans P_N est beaucoup trop riche, seules sont utiles (et exploitables) les densités *réduites* à s particules $P_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_s)$, définies comme¹¹ :

$$P_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_s) = \int_V d^3r_{s+1} \dots \int_V d^3r_N P_N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) . \quad (4.39)$$

La probabilité élémentaire de trouver s particules respectivement au voisinage des points $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_s)$, $dP_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_s)$ est :

$$dP_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_s) = P_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_s) d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_s . \quad (4.40)$$

Les P_s sont normalisées comme suit :

$$\int_V d^3r_1 \int_V d^3r_2 \dots \int_V d^3r_s P_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_s) = 1 , \quad (4.41)$$

ce qui peut être écrit de façon récursive :

$$\int_V d^3r_{s+1} P_{s+1}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{s+1}) = P_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_s) , \quad s \geq 1 , \quad \int_V d^3r_1 P_1(\vec{r}_1) = 1 . \quad (4.42)$$

Évidemment, dans l'hypothèse d'additivité (4.15), deux densités jouent un rôle particulièrement important, ce sont $P_1(\vec{r})$ et $P_2(\vec{r}, \vec{r}')$. P_1 est proportionnelle à la moyenne de la densité ordinaire. En effet, la densité à une particule, avant moyenne thermique, est :

$$\rho_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N ; \vec{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) \quad (4.43)$$

et satisfait :

$$\int_V d^3r_1 \int_V d^3r_2 \dots \int_V d^3r_N \rho_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N ; \vec{r}) = N \quad \forall \vec{r} . \quad (4.44)$$

ρ_1 permet de définir le nombre de particules dans tout volume V_0 donné, $N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$:

$$N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \int_{V_0} d^3r \rho_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N ; \vec{r}) ; \quad (4.45)$$

¹⁰En effet, P_N est une densité de probabilité de positions : on se demande quelle est la distribution en position des particules, indépendamment de leurs impulsions ; compte tenu de l'additivité des probabilités d'événements mutuellement exclusifs, ceci revient à prendre le poids de Boltzmann complet, $e^{-\beta H}$, et à *sommer* (intégrer) sur tous les degrés de liberté relatifs aux impulsions.

¹¹Pour des raisons de commodité, notamment vis-à-vis de la limite thermodynamique, il n'est pas rare d'introduire les fonctions F_s définies comme suit ([15], ch. 2) :

$$dP_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_s) = \frac{1}{V^s} F_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_s) d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_s . \quad (4.38)$$

Les F_s sont donc des densités spatiales de probabilités sans dimension, ramenées à l'unité de volume. Clairement $F_s = V^s P_s$.

compte tenu de (4.43), un terme tel que $\delta(\vec{r}_i - \vec{r})$ ne contribue que si $\vec{r} \in V_0$. La valeur moyenne de la densité est :

$$\begin{aligned} \langle \rho_1 \rangle(\vec{r}) &= \int \prod_{i=1}^N d^3 r_i \rho_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N ; \vec{r}) P_N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \\ &= \sum_{i=1}^N \int d^3 r_i \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) \int \prod_{j \neq i}^N d^3 r_j P_N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) . \end{aligned} \quad (4.46)$$

L'intégrale de dimension $N-1$ n'est autre que $P_1(\vec{r}_i)$; l'intégration sur la dernière variable \vec{r}_i fournit un nombre indépendant de i , de sorte que la sommation donne un simple facteur N :

$$\langle \rho_1 \rangle(\vec{r}) = N P_1(\vec{r}) \quad (4.47)$$

d'où :

$$P_1(\vec{r}) = \frac{1}{N} \rho(\vec{r}) \quad (4.48)$$

en notant simplement $\rho(\vec{r})$ la valeur moyenne de la densité à une particule ($\rho(\vec{r}) \equiv \langle \rho_1 \rangle(\vec{r})$) – qui dépend évidemment de la température. Dans le cas d'un fluide isotrope et de densité constante (homogène), on a simplement $P_1(\vec{r}) = \frac{1}{V} \forall \vec{r}$.

La fonction $P_2(\vec{r}, \vec{r}')$ est elle reliée à la densité de paires, qui n'est évidemment pas le simple produit des densités moyennes $\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}') \equiv \langle \rho_1 \rangle(\vec{r})\langle \rho_1 \rangle(\vec{r}')$. De fait, les deux fonctions P_1 et P_2 permettent de construire la mesure la plus simple des corrélations statistiques des positions ; conformément à l'usage, on pose :

$$C(\vec{r}, \vec{r}') = V^2 [P_2(\vec{r}, \vec{r}') - P_1(\vec{r})P_1(\vec{r}')] . \quad (4.49)$$

Évidemment, si les positions des deux particules n'ont aucune corrélation (fluide parfait), alors $P_2(\vec{r}, \vec{r}')$ est égale au produit $P_1(\vec{r})P_1(\vec{r}')$ et la fonction $C(\vec{r}, \vec{r}')$ est identiquement nulle.

P_1 et P_2 permettent de calculer la fluctuation du nombre de particules dans un volume V_0 donné ; à partir de (4.45), on a ($\Delta N_{V_0}^2 = \langle N^2 \rangle_{V_0} - \langle N \rangle_{V_0}^2$) :

$$\Delta N_{V_0}^2 = \int_{V_0} d^3 r d^3 r' [\langle \rho_1(\{\vec{r}_i\}; \vec{r}) \rho_1(\{\vec{r}_i\}; \vec{r}') \rangle - \langle \rho_1(\{\vec{r}_i\}; \vec{r}) \rangle \langle \rho_1(\{\vec{r}_i\}; \vec{r}') \rangle] . \quad (4.50)$$

La moyenne du produit des densités, $p(\vec{r}, \vec{r}') = \langle \rho_1(\{\vec{r}_i\}; \vec{r}) \rho_1(\{\vec{r}_i\}; \vec{r}') \rangle$ s'exprime à l'aide de P_2 ; un calcul analogue à celui conduisant à (4.47) donne :

$$p(\vec{r}, \vec{r}') \equiv \langle \rho_1(\{\vec{r}_i\}; \vec{r}) \rho_1(\{\vec{r}_i\}; \vec{r}') \rangle = \left\langle \sum_{i,j=1}^N \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) \delta(\vec{r}_j - \vec{r}') \right\rangle = N^2 P_2(\vec{r}, \vec{r}') . \quad (4.51)$$

Bien évidemment, tout comme $\rho(r)$, la densité (moyenne) $p(\vec{r}, \vec{r}')$ dépend de la température.

Dans le cas d'un fluide homogène, ou en volume pour un échantillon macroscopique, P_2 ne dépend que de la distance entre les deux particules considérées; traditionnellement, on introduit ainsi la fonction g sans dimension :

$$g(\|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\|) \equiv V^2 P_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) . \quad (4.52)$$

La fonction g , aussi appelée fonction de distribution radiale, joue un rôle fondamental dans l'étude des fluides denses. Compte tenu des définitions précédentes, on a :

$$g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{V^2}{Q_N} \int \prod_{j=3}^N d^3 r_j e^{-\beta H_{\text{int}}} , \quad (4.53)$$

$$\int d^3 r_1 d^3 r_2 g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = V^2 . \quad (4.54)$$

Pour un fluide isotrope et homogène, on a donc :

$$\int_0^\infty 4\pi r^2 dr g(r) = V \iff \rho \int_0^\infty 4\pi r^2 dr g(r) = N . \quad (4.55)$$

L'intérêt des densités P_1 et P_2 réside dans leur participation aux valeurs moyennes usuelles. P_1 permet de calculer la moyenne de toute fonction Φ_1 qui est une somme de termes à une particule, $\Phi_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{j=1}^N \phi_1(\vec{r}_j)$. On trouve :

$$\langle \Phi_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \rangle = N \int_V d^3r \phi_1(\vec{r}) P_1(\vec{r}) . \quad (4.56)$$

Pour un système homogène, $P_1(\vec{r}) = 1/V$ et on a alors simplement :

$$\langle \Phi_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \rangle = \frac{N}{V} \int d^3r \phi_1(\vec{r}) . \quad (4.57)$$

Cette expression se comprend bien : pour une observable telle que Φ_1 , la valeur moyenne est le simple produit de la densité moyenne $\rho = N/V$ par la contribution intégrée de l'une des particules.

De la même façon, P_2 permet de calculer toutes les moyennes des grandeurs n'impliquant au plus que deux particules à la fois, comme H_{int} dans l'hypothèse d'additivité (4.15). Ainsi, pour toute fonction $\Phi_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{j < k} \phi_2(\vec{r}_j, \vec{r}_k)$, on trouve :

$$\langle \Phi_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \rangle = \frac{N(N-1)}{2} \int_V \int_V d^3r d^3r' \phi_2(\vec{r}, \vec{r}') P_2(\vec{r}, \vec{r}') \quad (4.58)$$

où le facteur $N(N-1)/2$ est le nombre de paires distinctes. Pour un système homogène et si ϕ_2 ne dépend que de la distance (et est par conséquent à symétrie sphérique), cette dernière expression se simplifie et devient (utiliser (4.52)), pour $N \gg 1$:

$$\langle \Phi_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \rangle = \frac{2\pi N^2}{V} \int_0^{+\infty} r^2 dr g(r) \phi_2(r) . \quad (4.59)$$

En particulier, dans la limite thermodynamique, la moyenne de l'énergie d'interaction est ([8], ch. 13) :

$$\langle H_{\text{int}} \rangle = \frac{2\pi N^2}{V} \int_0^{+\infty} r^2 dr g(r) v(r) . \quad (4.60)$$

Cette expression a une interprétation évidente : la moyenne de l'énergie d'interaction s'obtient en choisissant une particule et en sommant son interaction avec toutes les autres, réparties dans l'espace selon la fonction g . Pour avoir l'interaction de toutes les particules, il faut et suffit de multiplier le résultat par le nombre de paires distinctes, soit par $N(N-1)/2 \simeq N^2/2$. $\langle H_{\text{int}} \rangle$ est bien une quantité extensive à la limite thermodynamique puisque le rapport N/V est fixé¹². En ajoutant la contribution cinétique, l'énergie totale moyenne s'écrit :

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} N k_B T + 2\pi \frac{N^2}{V} \int_0^{+\infty} r^2 dr g(r) v(r) , \quad (4.61)$$

soit :

$$\frac{\langle E \rangle}{N k_B T} = \frac{3}{2} + 2\pi \frac{\rho}{k_B T} \int_0^{+\infty} r^2 dr g(r, \rho, T) v(r) , \quad (4.62)$$

où, pour mémoire, est mentionnée explicitement la dépendance de g vis-à-vis des deux variables externes densité et température. Il est bien naturel de voir la densité ρ en facteur du terme (pondéré) représentant l'interaction de paire. Par ailleurs, l'interprétation physique de l'expression (4.61) est immédiate, en interprétant $g(r)$ comme la densité de probabilité de trouver une particule à la distance r quand il y en a une en $r = 0$.

En suivant les mêmes lignes, il est possible d'écrire l'équation d'état d'un fluide (P, V, T) incorporant l'interaction entre les particules et toujours avec l'hypothèse d'additivité (4.15). D'après (4.4), la pression est :

$$P = k_B T \left(\frac{\partial}{\partial V} \ln Q_N \right)_{T, N} . \quad (4.63)$$

¹²Cette affirmation repose évidemment sur le fait que l'intégrale apparaissant dans (4.60) est *finie* ; ceci est vrai si les interactions ne sont pas à trop longue portée. Comme $g(r)$ tend vers 1 à l'infini, il est nécessaire et suffisant que $v(r)$ tend vers zéro plus vite que r^{-3} (3 est ici la dimension de l'espace). Plus généralement, dans \mathbb{R}^d , si v décroît comme $r^{-\sigma}$, il faut $\sigma - (d-1) > 1$ - puisque l'élément différentiel est $r^{d-1} dr$ -, soit $\sigma > d$, conformément à ce qui a été affirmé au chapitre 1, section 1.3.

Quelques manipulations simples permettent d'écrire ([8], ch. 13) :

$$\frac{P}{k_B T} = \rho - \frac{2\pi\rho^2}{3k_B T} \int_0^{+\infty} r^3 dr g(r, \rho, T) \frac{dv}{dr} , \quad (4.64)$$

relation qui est de fait l'équation d'état du fluide, où, à nouveau, la fonction g joue un rôle essentiel. Le lien entre cette équation et le développement du Viriel, (4.31), passe par un développement de g en puissances de la densité – s'il existe :

$$g(r, \rho, T) = g_0(r, T) + \rho g_1(r, T) + \rho^2 g_2(r, T) + \dots . \quad (4.65)$$

Par comparaison avec (4.64), on voit que :

$$B(T) = \frac{2\pi}{3k_B T} \int_0^{+\infty} r^3 dr g_0(r, T) \frac{dv}{dr} , \quad C(T) = \frac{2\pi}{3k_B T} \int_0^{+\infty} r^3 dr g_1(r, T) \frac{dv}{dr} , \dots \quad (4.66)$$

En particulier, revenant à l'expression des coefficients du Viriel et leurs relations avec les intégrales irréductibles β_k (eq. (4.26)), on trouve ([8], ch. 13) :

$$g_0(r, T) = e^{-\beta v(r)} . \quad (4.67)$$

Pour un fluide ordinaire (*i. e.* lorsque $v(r)$ a l'allure précisée plus haut), g_0 part de zéro, passe par un maximum puis tend vers 1 à l'infini : les oscillations caractéristiques représentant l'ordre local (voir fig 4.1) ne sauraient être contenues dans g_0 . En outre, l'équation (4.55) dit que l'intégrale de g est égale au volume V ; pour celle de g_0 , on a :

$$\int_0^{+\infty} 4\pi r^2 dr g_0(r, T) = \int_0^{+\infty} 4\pi r^2 dr (e^{-\beta v(r)} - 1 + 1) \equiv V + \int_0^{+\infty} 4\pi r^2 dr f(r) \quad (4.68)$$

où f est la fonction définie à la suite de (4.23). Le terme d'ordre zéro dans le développement de (4.65) la fonction à deux corps g contient naturellement l'interaction de paire. D'ailleurs, l'expression (4.67) peut être comprise comme un résultat de champ moyen : $e^{-\beta v(r)}$ s'interprète comme le facteur de Boltzmann pour une particule, calculé avec l'interaction de paire nue $v(r)$.

4.4 Équations de Kirkwood et d'Ornstein–Zernike

L'équation de Kirkwood, établie en 1930, est une équation fondamentale pour la fonction de paire $g(r)$. Pour l'établir, on particularise l'une des particules du fluide (conventionnellement, c'est la 1^{ère}) en posant formellement que celle-ci, et seulement celle-ci, interagit avec les autres avec une intensité différente, mesurée par le facteur d'échelle ξ ; dans cette hypothèse, l'énergie d'interaction est ($r_{jk} = \|\vec{r}_j - \vec{r}_k\|$) :

$$H_{\text{int}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N ; \xi) = \xi \sum_{j=2}^N v(r_{1j}) + \sum_{2 \leq j < k \leq N} v(r_{jk}) . \quad (4.69)$$

Dans un premier temps, on va établir une équation pour la densité d'ordre n , que l'on particularisera en prenant $n = 2$. Les relations de définition sont :

$$P_n(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n ; \xi) = \frac{1}{Q_N(\xi)} \int d^3 r_{n+1} \dots d^3 r_N e^{-\beta H_{\text{int}}(\xi)} , \quad (4.70)$$

$$Q_N(\xi) = \int d^3 r_1 d^3 r_2 \dots d^3 r_N e^{-\beta H_{\text{int}}(\xi)} . \quad (4.71)$$

On a :

$$\begin{aligned} \frac{\partial P_n}{\partial \xi} &= -\frac{\beta}{Q_N} \sum_{j=2}^N \int \prod_{k=n+1}^N d^3 r_k v(r_{1j}) e^{-\beta H_{\text{int}}(\xi)} - \frac{1}{Q_N^2} \frac{\partial Q_N}{\partial \xi} \int \prod_{k=n+1}^N d^3 r_k e^{-\beta H_{\text{int}}(\xi)} \\ &= -\frac{\beta}{Q_N} \sum_{j=2}^N \int \prod_{k=n+1}^N d^3 r_k v(r_{1j}) e^{-\beta H_{\text{int}}(\xi)} - \frac{1}{Q_N} \frac{\partial Q_N}{\partial \xi} P_n \end{aligned} \quad (4.72)$$

et :

$$\frac{\partial Q_N}{\partial \xi} = -\beta \sum_{j=2}^N \int d^3 r_1 \dots d^3 r_N v(r_{1j}) e^{-\beta H_{\text{int}}(\xi)} . \quad (4.73)$$

En distinguant les deux cas $2 \leq j \leq n$ et $n+1 \leq j \leq N$, le premier terme de (4.72) s'écrit :

$$\begin{aligned} & - \frac{\beta}{Q_N} \left[\sum_{j=2}^n v(r_{1j}) \int d^3 r_{n+1} \dots d^3 r_N e^{-\beta H_{\text{int}}} + \sum_{j=n+1}^N \int d^3 r_{n+1} \dots d^3 r_N v(r_{1j}) e^{-\beta H_{\text{int}}} \right] \\ \equiv & - \beta \left[P_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n ; \xi) \sum_{j=2}^n v(r_{1j}) + \frac{1}{V} \sum_{j=n+1}^N \int d^3 r_j v(r_{1j}) P_{n+1}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, \vec{r}_j ; \xi) \right] \end{aligned} \quad (4.74)$$

Par (4.73), le deuxième terme de (4.72) (avec son signe) s'écrit :

$$+ \frac{\beta}{Q_N} P_n(\xi) \sum_{j=2}^N \int d^3 r_1 d^3 r_j v(r_{1j}) \int \prod_{2 \leq k \leq N, k \neq j} d^3 r_k e^{-\beta H_{\text{int}}} . \quad (4.75)$$

Le deuxième terme de (4.72) est donc :

$$\beta P_n \sum_{j=2}^N \int d^3 r_1 d^3 r_j v(r_{1j}) P_2(\vec{r}_1, \vec{r}_j ; \xi) . \quad (4.76)$$

En regroupant les termes et après division membre à membre par P_n , il vient :

$$\begin{aligned} k_B T \frac{1}{P_n} \frac{\partial P_n}{\partial \xi} &= (N-1) \int d^3 r_1 d^3 r_j v(r_{1j}) P_2(\vec{r}_1, \vec{r}_j ; \xi) - \sum_{j=2}^n v(r_{1j}) \\ &- (N-n) \int d^3 r_j v(r_{1j}) \frac{P_{n+1}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, \vec{r}_j ; \xi)}{P_n(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n ; \xi)} . \end{aligned} \quad (4.77)$$

Les facteurs $N-1$ et $N-n$ viennent du fait que la variable d'intégration \vec{r}_j est muette¹³ : tous les termes des sommations donnent donc la même contribution. En intégrant maintenant sur ξ entre 0 et ξ – et en négligeant 1 et n devant N –, on trouve :

$$\begin{aligned} k_B T \ln \frac{P_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n ; \xi)}{P_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n ; 0)} &= -\xi \sum_{j=2}^n v(r_{1j}) + N \int_0^\xi d\xi' \int d^3 r_1 d^3 r_2 v(r_{12}) P_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2 ; \xi') \\ &- N \int_0^\xi d\xi' \int d^3 r_{n+1} v(r_{1n+1}) \frac{P_{n+1}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{n+1} ; \xi')}{P_n(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n ; \xi')} . \end{aligned} \quad (4.78)$$

Cette équation, exacte dans l'hypothèse d'additivité, met en évidence (c'était prévisible !) une hiérarchie (infinie) d'équations, la fonction P_n étant couplée à P_{n+1} . Dans le cas $n=2$, remarquant que¹⁴ $P_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2 ; \xi=0) = 1/V^2$ et prenant en compte la définition (4.52), on obtient finalement :

$$k_B T \ln g(\vec{r}, \xi) = -\xi v(\vec{r}) + \rho \int_0^\xi d\xi' \int d^3 r' v(\vec{r}') \left[g(\vec{r}', \xi') - V^3 \frac{P_3(\vec{0}, \vec{r}, \vec{r}' ; \xi')}{g(\vec{r}, \xi')} \right] . \quad (4.79)$$

Dans la limite d'une densité quasi-nulle, (4.79) donne :

$$g(\vec{r}, \xi) = e^{-\xi \beta v(\vec{r})} \quad (4.80)$$

(comparer avec (4.67)) et montre le lien, pour un fluide très dilué, entre la fonction de corrélation de paire $g(\vec{r})$ et le poids de Boltzmann construit sur l'énergie d'interaction à deux corps. Dans la limite de densité nulle, il n'y a pas de fait d'interaction entre les particules, de sorte que seule la valeur $g(r, \xi=0) (= 1 !)$ a un sens physique.

¹³et que les P_n sont des fonctions totalement symétriques de leurs variables spatiales.

¹⁴Si $\xi=0$, la particule 1 est découplée de toutes les autres.

Telle qu'elle est, l'équation (4.79) n'est guère utile en pratique en raison de la hiérarchie qu'elle contient. Comme il n'est pas possible d'exprimer exactement P_{n+1} en fonction de P_n , la stratégie consiste à définir la bonne approximation qui, posant une relation "raisonnable" entre P_3 et $g \equiv V^2 P_2$, permet de fermer le système d'équations (d'une façon générale, ceci ouvre la voie des approximations de type champ moyen, sous une forme ou sous une autre). Kirkwood a proposé d'écrire :

$$P_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) \approx V^3 P_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) P_2(\vec{r}_2, \vec{r}_3) P_2(\vec{r}_1, \vec{r}_3) \equiv V^{-3} g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) g(\vec{r}_2, \vec{r}_3) g(\vec{r}_1, \vec{r}_3) . \quad (4.81)$$

Le sens physique de cette approximation de découplage est clair : on pose essentiellement que la densité de probabilité pour un triplet de particules est le produit des densités de probabilité à deux particules (avec la bonne puissance de V pour l'homogénéité et en se souvenant qu'en l'absence de corrélation, on a simplement $P_s = V^{-s}$: si les particules étaient indépendantes, P_3 serait simplement le produit des trois densités à un corps ; le découplage (4.81) va un cran plus loin dans la description des corrélations statistiques, sans pour autant les décrire exactement. Une fois posée cette relation, l'équation (4.79) prend la forme :

$$k_B T \ln g(\vec{r}, \xi) = -\xi v(\vec{r}) - \rho \int_0^\xi d\xi' \int d^3 r' v(\vec{r}') g(\vec{r}', \xi') [g(\|\vec{r}' - \vec{r}\|, \xi') - 1] . \quad (4.82)$$

Ceci est l'équation de Kirkwood pour g . Elle est intégrale et non-linéaire : c'est dire que le calcul numérique de ses solutions est très difficile – et semé d'embûches ! Elle n'est pas très transparente physiquement en raison de la présence du facteur d'intensité ξ figurant sous l'intégrale au second membre. En outre, il est clair que l'on ne peut pas faire $\xi = 1$ à ce stade, même si, finalement, c'est la seule valeur ayant un sens physique : il faut connaître $g(\vec{r}', \xi')$ $\forall \xi'$ afin d'être en mesure de calculer l'intégrale sur ξ' . Fixer ξ à sa valeur physique $\xi = 1$ ne doit être effectué qu'à la fin du calcul, une fois l'équation (4.82) résolue.

D'autres équations similaires ont été posées pour la fonction g ; les plus connues sont celles de Born - Green - Yvon et de Percus - Yevick. Sauf cas très particulier, toutes ces équations donnent des résultats très voisins, tous essentiellement corrects.

L'équation d'Ornstein - Zernike, elle, concerne la fonction $h(r_{12}) = g(r_{12}) - 1$, qui est, au même titre que g , une mesure de l'influence de la particule située en \vec{r}_2 sur celle qui est en \vec{r}_1 . Ornstein et Zernike ont proposé de décomposer h en deux parties, appelées respectivement directe et indirecte. La première partie est une certaine fonction $c(r_{12})$, appelée fonction de corrélation directe : le complément $h - c$ est par définition la partie indirecte et représente l'action médiée par une tierce particule. On écrit alors formellement :

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho \int d^3 r_3 c(r_{13}) h(r_{23}) . \quad (4.83)$$

Cette équation, dite d'Ornstein - Zernike doit être considérée comme la relation de définition de la fonction de corrélation directe $c(r)$. Quoique son sens physique ne soit pas très intuitif, cette dernière joue un rôle important puisqu'elle est à courte portée (elle s'annule sur la distance caractéristique de l'ordre local du liquide). En prenant la transformée de Fourier de (4.83) – qui contient une convolution –, on obtient :

$$H(\vec{k}) = \frac{C(\vec{k})}{1 - \rho C(\vec{k})} , \quad C(\vec{k}) = \frac{H(\vec{k})}{1 + \rho H(\vec{k})} . \quad (4.84)$$

4.5 Diffusion des rayons X et des neutrons

La diffusion des rayons X et des neutrons est un outil de tout premier plan pour étudier la structure de la matière, en particulier des fluides. Le principe en est simple : on envoie sur le système à étudier une "sonde" externe parfaitement caractérisée (énergie ou longueur d'onde, polarisation¹⁵). L'interaction sonde - système est complexe en général ; pour simplifier, seules les interactions *élastiques* seront considérées dans la suite¹⁶. Dans ce cadre, la "lumière" issue du milieu a la même fréquence (énergie) que l'onde incidente ; son vecteur d'onde \vec{k}_f a donc le même module que celui du faisceau incident, \vec{k}_i :

$$\|\vec{k}_f\| = \|\vec{k}_i\| . \quad (4.85)$$

¹⁵Dans le cas des neutrons, la polarisation est liée au spin ($\pm \hbar/2$) des neutrons incidents ; un faisceau non polarisé est un faisceau dans lequel l'orientation du spin est aléatoire.

¹⁶Bien sûr, les expériences de diffusion inélastique sont aussi d'usage courant et apportent d'autres informations.

Dans le cas des rayons X, l'énergie des photons est de quelques dizaines de keV, très supérieure aux énergies intra-atomiques ou intra-moléculaires, qui sont de l'ordre de quelques eV au plus. Le rayonnement électromagnétique incident, essentiellement par son champ électrique (de module \mathcal{E}_0), met en vibration forcée, à la même fréquence, les électrons du milieu (qui lui apparaissent comme presque libres) : classiquement, c'est ce que l'on appelle généralement la diffusion Thomson¹⁷. Pour une onde incidente non polarisée, la diffusion Thomson est caractérisée à haute fréquence par une section efficace indépendante de la fréquence, $\sigma_T = (8\pi/3)r_e^2$, où r_e est appelé historiquement le "rayon classique" de l'électron ($r_e = e^2/(4\pi\epsilon_0 mc^2) \approx 3 \times 10^{-15}$ m)¹⁸ ; r_e est la longueur la plus simple que l'on peut former avec la vitesse de la lumière, la masse et la charge de l'électron. La vibration forcée donne aux électrons une accélération non-nulle et, comme toute particule chargée accélérée rayonne, ceux-ci émettent un rayonnement électromagnétique, évidemment de même fréquence puisqu'il s'agit d'une vibration forcée. La puissance rayonnée vers l'extérieur par une charge accélérée, \mathcal{P} , est donnée par la formule classique de Larmor :

$$\mathcal{P} = \frac{2}{3} \frac{e'^2 \dot{v}^2}{c^3} \quad \left(e'^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) . \quad (4.86)$$

En ne retenant que les effets majoritaires, l'accélération d'un électron, $\dot{\vec{v}}$, se déduit immédiatement du champ électrique de l'onde qui le met en mouvement¹⁹. Pour un électron accéléré bien localisé dans un domaine très petit par rapport à la longueur d'onde incidente, le champ électrique qu'il rayonne à une grande distance R a pour amplitude :

$$\mathcal{E} = \frac{r_e}{R} \mathcal{E}_0 , \quad (4.87)$$

\mathcal{E}_0 étant l'amplitude du champ externe. En réalité, pour les atomes et les molécules, les électrons sont répartis sur des distances de l'ordre de l'Å ; le caractère diffus de la densité électronique produit un premier type de déphasage spatial et donne lieu à des effets d'interférences dont il faut tenir compte²⁰. Ceci introduit un facteur multiplicatif, usuellement noté f et appelé facteur de structure (intra-atomique) ; c'est essentiellement la transformée de Fourier de la densité électronique, calculée pour le transfert de moment $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$; $f(\vec{q} = 0)$ est égal à Z , nombre total d'électrons appartenant au centre diffuseur. Finalement, pour un seul tel centre diffuseur de facteur de structure f_1 situé au point \vec{r}_1 , et pour un champ incident polarisé rectilignement, l'amplitude du champ électrique émis par vibration forcée est, à la distance R , donnée par²¹ :

$$\mathcal{E}_1 = \mathcal{E}_0 f_1 \frac{r_e}{R} e^{i(\vec{k}_f - \vec{k}_i) \cdot \vec{r}_1} . \quad (4.88)$$

Soit maintenant un second centre diffuseur, situé en \vec{r}_2 ; le champ qu'il rayonne présente un déphasage spatial par rapport au champ engendré par le centre – origine ; supposant toutes les composantes résolues en Fourier, on peut écrire l'amplitude du champ du second diffuseur sous la forme :

$$\mathcal{E}_2 = \mathcal{E}_0 \frac{r_e}{R} f_2 e^{i(\vec{k}_f - \vec{k}_i) \cdot \vec{r}_2} . \quad (4.89)$$

Pour un ensemble de N diffuseurs situés aux points $\vec{r}_n, n = 1, 2, \dots, N$, l'amplitude diffusée est la somme :

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \frac{r_e}{R} \sum_{n=1}^N f_n e^{i(\vec{k}_f - \vec{k}_i) \cdot \vec{r}_n} . \quad (4.90)$$

Le carré du champ électrique rayonné quand l'excitation est polarisée vaut donc :

$$\mathcal{E}^2 = \left(\mathcal{E}_0 \frac{r_e}{R} \right)^2 \sum_{n,m=1}^N f_n f_m^* e^{i(\vec{k}_f - \vec{k}_i) \cdot (\vec{r}_n - \vec{r}_m)} . \quad (4.91)$$

En règle générale la source n'est pas polarisée et il convient de moyenner sur toutes les directions possibles du champ électrique²², c'est-à-dire sur toutes les orientations perpendiculaires à \vec{k}_i . Comme toujours, on suppose

¹⁷Il existe également une diffusion inélastique, appelée diffusion Compton, qui peut donner de précieux renseignements sur la distribution des vitesses au sein du système.

¹⁸La section efficace Thomson est donc microscopique à l'échelle atomique – c'est une surface dont le rayon est de l'ordre des dimensions nucléaires. Au contraire, la section efficace de diffusion *résonnante* est, elle, gigantesque par rapport à la taille atomique puisqu'elle vaut en gros λ_0^2 , où λ_0 est la longueur d'onde de résonance, qui est dans le domaine optique ou UV pour les transitions électroniques ordinaires des atomes et des molécules.

¹⁹Pour une onde polarisée, l'électron est mis en vibration le long dans la direction fixée par la polarisation électrique.

²⁰Dans l'optique ou le visible, ce déphasage est négligeable pour les transitions de type dipolaire électrique.

²¹On omet tous les facteurs temporels $e^{i\omega t}$ qui, pour les processus élastiques, seront communs à toutes les ondes diffusées.

²²Le calcul se fait comme à propos de la diffusion de la lumière par un atome classique représenté par un oscillateur harmonique.

que l'absence de polarisation de l'onde incidente se traduit par une équiprobabilité des directions de vibration du champ électrique. \vec{k}_f et \vec{k}_i étant fixés une fois pour toutes et si θ désigne l'angle de diffusion (l'angle entre la direction du faisceau incident et celle d'observation), $\theta = (\vec{k}_i, \vec{k}_f)$, on trouve que le carré du module du champ moyen est :

$$\bar{\mathcal{E}}^2 = \frac{1}{2} (1 + \cos^2 \theta) \left(\mathcal{E}_0 \frac{r_e}{R} \right)^2 \sum_{n,m=1}^N f_n f_m^* e^{i(\vec{k}_f - \vec{k}_i) \cdot (\vec{r}_n - \vec{r}_m)} . \quad (4.92)$$

En introduisant finalement l'angle $\alpha_{nm} = (\vec{k}_f - \vec{k}_i, \vec{r}_n - \vec{r}_m)$, en désignant par λ la longueur d'onde incidente et en posant $r_{nm} = \|\vec{r}_n - \vec{r}_m\|$, l'intensité diffusée I peut se mettre sous la forme :

$$I = I_0 \sum_{n,m=1}^N f_n f_m^* e^{iK r_{nm} \cos \alpha_{nm}}, \quad K = \|\vec{k}_f - \vec{k}_i\| = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2) . \quad (4.93)$$

Dans le fluide, les positions \vec{r}_n ne sont pas figées et l'intensité mesurée correspond en fait à la moyenne de toutes les orientations de $\vec{r}_n - \vec{r}_m$. L'exponentielle portant les déphasages spatiaux dans (4.93) doit donc être moyennée sur l'angle solide $d\Omega = 2\pi \sin \alpha_{nm} d\alpha_{nm}$; en admettant que pour toute distance r_{nm} donnée, toutes les orientations possibles sont équiprobables, cette moyenne s'écrit :

$$\int \frac{d\Omega}{4\pi} e^{iK r_{nm} \cos \alpha_{nm}} = \frac{\sin K r_{nm}}{K r_{nm}} . \quad (4.94)$$

L'intensité moyenne est ainsi donnée par :

$$\bar{I} = I_0 \sum_{n,m=1}^N f_n f_m^* \frac{\sin K r_{nm}}{K r_{nm}} . \quad (4.95)$$

Ceci constitue la formule de Debye [16]. Pour un fluide monoatomique macroscopique contenant N particules, isolant les termes carrés $n = m$ ($\sum_{n,m=1}^N = \sum_{n=1}^N + \sum_{n \neq m=1}^N$), (4.95) prend la forme :

$$\bar{I} = N I_0 |f|^2 \left(1 + \sum_n \frac{\sin K r_n}{K r_n} \right) . \quad (4.96)$$

Maintenant, passant à une description continue et dénotant $G(r)$ le nombre de particules par unité de volume situées à la distance r du centre – origine²³, l'intensité moyenne devient²⁴ :

$$\bar{I} = N I_0 |f|^2 \left(1 + \int_0^{\mathcal{R}} 4\pi r^2 dr G(r) \frac{\sin Kr}{Kr} \right) , \quad (4.97)$$

où \mathcal{R} représente le rayon de l'échantillon, supposé sphérique. Pour extraire la composante représentant la diffusion triviale vers l'avant ($\vec{q} = \vec{0}$), on ajoute et retranche la densité moyenne ρ ; par ailleurs, en utilisant $G(r) = \rho g(r)$, l'expression (4.97) devient :

$$\bar{I} = N I_0 |f|^2 \left[1 + \rho \int_0^{\mathcal{R}} 4\pi r^2 dr [g(r) - 1] \frac{\sin Kr}{Kr} + \rho \int_0^{\mathcal{R}} 4\pi r^2 dr \frac{\sin Kr}{Kr} \right] . \quad (4.98)$$

Pour un échantillon macroscopique, la dernière intégrale peut être remplacée par $(2\pi)^3 \delta(\vec{K})$; ce terme représente la diffusion vers l'avant, sans intérêt car ne contenant aucune information relative au système étudié. Au contraire, cette dernière est contenue dans les deux premiers termes du crochet ; on définit ainsi précisément :

$$S(K) = 1 + \rho \int_0^{+\infty} 4\pi r^2 dr [g(r) - 1] \frac{\sin Kr}{Kr} , \quad (4.99)$$

qui est réellement la signature du système (on voit réapparaître la fonction $h(r) = g(r) - 1$) et se déduit directement de la mesure de l'intensité :

$$\bar{I} = N I_0 |f|^2 S(K) + \text{diffusion vers l'avant} . \quad (4.100)$$

²³La fonction G est supposée à symétrie sphérique.

²⁴ $\int_{0 \leq r \leq \mathcal{R}} d^3r e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} = \int_0^{\mathcal{R}} 4\pi r^2 dr (\sin Kr)/(Kr)$

En utilisant la symétrie sphérique, on voit que $S(\vec{K})$ (qui, en fait, ne dépend ici que de $\|\vec{K}\|$) est aussi :

$$S(\vec{K}) = 1 + \rho \int d^3r [g(r) - 1] e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} , \quad (4.101)$$

ce qui permet d'effectuer à vue l'inversion de Fourier pour obtenir :

$$g(r) = 1 + \frac{1}{8\pi^3\rho} \int d^3K [S(\vec{K}) - 1] e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}} \quad (4.102)$$

et en déduire la relation d'intérêt pratique²⁵ :

$$g(r) - 1 \equiv h(r) = \frac{1}{2\pi^2\rho r} \int_0^{+\infty} dK [S(K) - 1] K \sin Kr . \quad (4.103)$$

En effet, en mesurant $S(K)$ avec une très bonne résolution en K (et en explorant un grand intervalle en K), on peut reconstruire $g(r)$ par la transformation intégrale (4.103). Cette relation joue donc un rôle majeur pour l'exploitation des expériences de diffusion X.

La diffusion des neutrons²⁶ relève de la même description. La longueur d'onde à prendre en compte est la longueur d'onde associée par la relation de de Broglie $\lambda = h/(Mv) = h/\sqrt{2ME}$; pour les neutrons ceci s'exprime commodément comme suit :

$$\lambda_{\text{\AA}} \simeq \frac{0.286}{\sqrt{E_{\text{eV}}}} . \quad (4.104)$$

Pour un neutron thermique, $E \approx (k_B T)_{T=300K} \simeq 25$ meV, de sorte que $\lambda \simeq 1.8\text{\AA}$. C'est dire que ce sont les neutrons thermiques qu'il convient d'utiliser pour sonder la matière ordinaire, qu'elle soit à l'état fluide ou condensé. Bien sûr, un faisceau neutronique est en général non monochromatique et la distribution du module de la vitesse (une distribution de Maxwell) reflète l'état thermique du modérateur ; si celui-ci est à une température de l'ordre de 100 K, le maximum de la maxwellienne survient précisément pour E de l'ordre de 25 meV.

Les neutrons incidents et les constituants du fluide peuvent interagir principalement de deux façons, étant entendu que le neutron est insensible à l'interaction électromagnétique²⁷. La première, relevant de l'interaction forte, est à très courte portée (la dimension nucléaire) et peut être considérée comme étant de contact pour la diffusion sur des atomes ou des molécules. Le neutron, grâce à son moment magnétique associé à son spin ($S = 1/2$), peut en outre se coupler aux électrons non appariés, auquel cas la portée est d'ordre atomique (l'échelle de longueur des fonctions d'onde de ces électrons).

En ce qui concerne le couplage de contact résultant de l'interaction forte, on l'écrit usuellement :

$$V_c(\vec{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{M} b \delta(\vec{r} - \vec{R}) . \quad (4.105)$$

C'est ce que l'on appelle le pseudo-potential de Fermi. \vec{r} et \vec{R} sont respectivement les positions du neutron et du noyau diffuseur ; b est une longueur appelée longueur de diffusion²⁸, qui varie d'un noyau à l'autre (et donc en particulier d'un isotope à l'autre) et dépend également du spin nucléaire. De la forme (4.105), il résulte que les sections efficaces différentielle et totale sont :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = b^2 \quad \sigma = 4\pi b^2 . \quad (4.106)$$

b rentre dans ces expressions de la même façon que le rayon d'une sphère dure pour un problème classique de diffusion.

En ce qui concerne le couplage magnétique, notamment avec les spins des électrons célibataires, l'interaction est principalement de la forme dipolaire magnétique :

$$V_{\text{magn}} = -\gamma\mu_N \vec{\sigma}\cdot\vec{B} , \quad (4.107)$$

²⁵Sur (4.99), on voit que S tend vers 1 si K tend vers l'infini.

²⁶Les techniques de diffusion neutronique sont nettement plus récentes que celles utilisant les rayons X ; elles ont commencé à se développer dans les années 50, lorsque des sources de neutrons suffisamment intenses sont devenues opérationnelles. Le formalisme théorique de base est principalement dû à Fermi et Schwinger.

²⁷en mettant de côté des effets extrêmement fins impliquant la structure de charge du neutron.

²⁸Dans \mathbb{R}^3 , la fonction $\delta(\vec{r})$ est homogène à L^{-3} ; il en résulte que b a bien la dimension d'une longueur.

où $\gamma \simeq -1.91$ est le facteur gyromagnétique du neutron, $\mu_N = |e|\hbar/(2M) > 0$ est le magnéton nucléaire et \vec{B} le champ magnétique produit par les électrons non-appariés – dont l’expression est loin d’être simple : elle contient non seulement le champ dipolaire dû aux spins électroniques (couplage spin-spin) mais également le champ magnétique créé par le mouvement orbital des électrons (couplage spin-orbite). $\vec{\sigma}$ est l’opérateur vectoriel construit avec les matrices de Pauli ([11], eq. (5.5) p.106).

D’une façon ou d’une autre, la diffusion élastique des neutrons, avec ses spécificités, donne accès, tout comme la diffusion X, à la fonction de corrélation $g(r)$, par l’intermédiaire de $S(K)$ (par exemple, par la relation (4.102)). Il est à noter que la diffusion *inélastique* (diffusion Brillouin), avec variation du nombre de phonons, donne des renseignements sur la loi de dispersion de ces derniers, principalement sur la vitesse du son au sein du liquide²⁹.

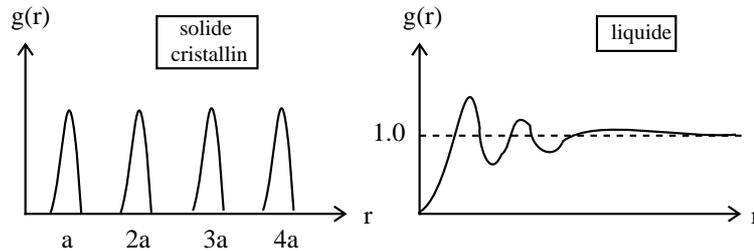


Figure 4.1: Fonction de corrélation $g(r)$ (4.52) .

La forme de $g(r)$ révélée par les rayons X ou les neutrons a toujours la même allure pour les liquides, intermédiaire entre ce que l’on attend pour un gaz et pour un solide présentant un ordre à portée infinie :

- Dans un gaz, les atomes n’ont aucune corrélation spatiale, la fonction de paire se factorise en le produit des fonctions à une particule, P_1 , chacune d’entre elles étant simplement d’après (4.48) le rapport entre la densité $\rho(\vec{r})$ et la densité moyenne ρ_0 . Pour un gaz homogène, $P_1(\vec{r}) = 1/V$ d’où $g(r) = 1$, fonction uniformément plate et dénuée de toute structure.
- Dans un solide parfait, les atomes (ions, molécules, etc.) sont disposés aux nœuds d’un réseau géométrique. Le long d’une direction cristallographique donnée, de paramètre a , et fixant un nœud de référence, on retrouve régulièrement un atome à chaque fois que l’on parcourt la distance a . Pour cette direction, $g(r)$ est donc un peigne de Dirac (élargi par les vibrations du réseau³⁰). La fonction g pour un solide parfait a donc une *structure* se répétant à l’infini.

Pour un liquide, $g(r)$ part de zéro – puisque fixant une particule du fluide, il y a une probabilité quasi-nulle d’en trouver une autre “collée” sur la première – puis présente quelques oscillations amorties de part et d’autre de la valeur 1 et tend finalement vers 1 aux grandes distances. Un liquide présente donc, à courte portée, un pseudo-ordre évoquant un solide où les premiers atomes rencontrés ont une position de plus en plus floue et se rapproche plutôt d’un gaz aux grandes distances. C’est pourquoi on dit que, globalement, un liquide est caractérisé par un ordre à courte distance³¹. Bien évidemment, c’est la partie structurée de $g(r)$ qui fournit des informations sur l’ordre local au sein du liquide – ce que ne saurait faire la fonction g_0 définie en (4.67).

²⁹ Si $\omega(\vec{k})$ est la loi de dispersion des phonons acoustiques, la vitesse du son, usuellement notée c , est simplement reliée à $(\vec{\nabla}\omega)_{\vec{k}=0}$ (pour un milieu isotrope, $c = \|(\vec{\nabla}\omega)_{\vec{k}=0}\|$).

³⁰ Quand la température augmente, les vibrations du réseau augmentent et chaque pic s’élargit de plus en plus ; le solide fond quand la largeur de chaque pic devient comparable à la séparation entre deux pics voisins. En terme d’énergie, ceci correspond au moment où énergie cinétique et énergie potentielle de vibration deviennent comparables.

³¹ C’est pourquoi, du point de vue de l’ordre, un verre est une sorte de liquide figé.

Chapitre 5

Généralités sur les transitions de phase et les phénomènes critiques

5.1 Transition liquide-gaz

5.1.1 Phénoménologie

La figure 5.1 schématise le diagramme de phase d'un fluide pur obtenu en traçant le réseau d'isobares donnant la densité¹ ρ en fonction de la température T . La courbe en cloche, située tout entière dans la région $T \leq T_C$, est appelée courbe de coexistence. Dans cette région, la densité est bivaluée : la courbe de coexistence passe par deux points d'ordonnées $\rho_g(T)$ et $\rho_l(T)$, qui sont les densités du gaz et du liquide purs respectivement, à la température et pression considérées. À l'intérieur de cette ligne, le liquide et sa vapeur coexistent, chacune des phases ayant des caractéristiques intrinsèques identiques à celles qu'elle possède en l'absence de l'autre, aux températures et pression considérées. Ainsi, le passage du gaz au liquide par augmentation de la densité à température constante (compression isotherme) se fait obligatoirement en passant par un régime où le récipient contient un mélange des deux phases. Bien évidemment, même en partant au-dessous de T_C , il est possible d'éviter le régime de coexistence : il suffit d'élever simultanément température et densité afin de ne pas croiser la courbe de coexistence. La ligne de coexistence délimite la région dite de coexistence. Au voisinage du point critique C, les deux branches de la ligne de coexistence se rejoignent et sont telles que :

$$\rho_l - \rho_g \sim (T_C - T)^\beta \quad T \lesssim T_C , \quad (5.1)$$

où β est un exposant (dit *critique*), valant expérimentalement environ 0.32 (d'où la pente infinie en C) pour la plupart des fluides. Cette universalité de l'exposant critique est la manifestation d'un caractère de comportement *universel* près du point critique, lequel ne dépend pas de détails microscopiques caractéristiques du fluide considéré. Ceci permet de se convaincre, notamment, que la description théorique du voisinage d'un tel point critique se passe complètement de la Mécanique Quantique². Les comportements remarquables, et singuliers à plus d'un titre, qui se produisent au voisinage d'un point tel que C constituent l'ensemble des phénomènes critiques.

Au contraire, pour $T > T_C$, l'augmentation de densité à température constante ne révèle aucune transition à proprement parler. Pour une telle température, il n'y a qu'un seul état de la matière : le passage est continu entre une région qui jouxte le domaine liquide et une autre qui côtoie le domaine gazeux. Il ne saurait y avoir coexistence de quoi que ce soit puisqu'un seul état est possible.

La transition liquide - gaz peut également être représentée dans les plans (Température, Pression) ou (Volume, Pression), selon les dessins de la figure 5.2. Par chauffage à pression constante, le liquide voit son

¹Pour un système fermé, la densité joue le rôle de l'inverse du volume V .

²Inversement, il existe aussi des transitions de phase spécifiquement quantiques.

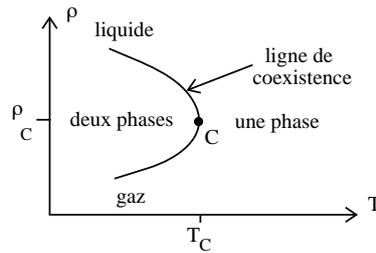
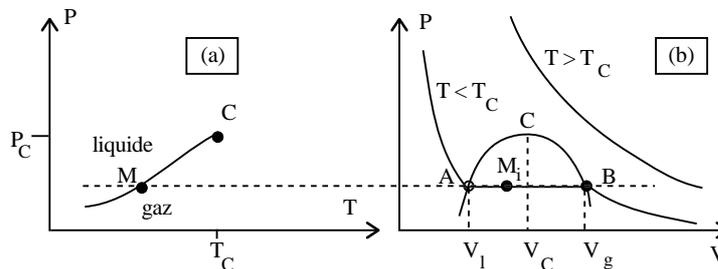


Figure 5.1: Diagramme de phase d'un corps pur.

volume augmenter puis commence à bouillir ; dès lors, la température devient constante (point M), cependant que la proportion de gaz augmente et que le volume en fait autant. Quand tout le liquide s'est transformé en gaz, la température recommence à croître. Dans tout le régime de coexistence, le mélange liquide+vapeur reste au point M : ce point unique représente le système dans toutes les étapes de coexistence, pendant que la fraction volumique de gaz augmente de 0 à 1. Le point M est la projection unique de tous les points M_i situés sur le palier horizontal AB visible sur la partie (b) de la figure 5.2, appelé palier de liquéfaction. En un tel point M, la transition entre les phases liquide et gazeuse présente trois aspects caractéristiques d'une classe de transitions, historiquement appelées transitions du premier ordre :

- Il y a coexistence de deux phases distinctes, parfaitement identifiables
- La transition s'accompagne d'une variation d'entropie et d'un échange de chaleur correspondant avec le thermostat (c'est la "chaleur latente" de transformation). À température et pression constantes, il faut fournir de la chaleur à un liquide pour le transformer en gaz
- Il existe des états métastables (voir plus loin), liquide surchauffé ou vapeur sur-saturée.

De part et d'autre de M, la densité présente un saut fini. La ligne de transition liquide-gaz s'arrête au point C (point critique), au-delà duquel il n'existe aucune discontinuité, le passage du liquide au gaz s'effectuant continûment. Il existe aussi une ligne de transition liquide-solide (non représentée). Alors que la ligne de transition entre la phase liquide et la phase gazeuse s'arrête au point critique, la ligne de transition entre les phases liquide et solide est illimitée. La raison profonde de cette différence tient à la notion d'ordre, au sens géométrique du terme : un gaz et un liquide sont caractérisés par un ordre à courte distance, alors qu'un solide ordinaire possède un ordre à longue distance³. En ce sens, la différence entre un gaz et un liquide est seulement de nature quantitative, alors qu'elle est qualitative entre un fluide et un solide.

Figure 5.2: Diagramme de phase d'un corps pur dans le plan (T, P) (partie (a)) et isothermes (partie (b)).

Sur la partie (b) de la figure 5.2 sont tracées les isothermes ; pour $T < T_C$, partant des grandes valeurs du volume et comprimant le système, on a d'abord :

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T > 0, \quad (5.2)$$

³L'adjectif "solide" n'est pas à prendre au pied de la lettre : un verre est "solide" dans les conditions usuelles et pourtant présente un ordre à courte distance qui le rend, de ce point de vue, comparable à un liquide.

condition exprimant la stabilité mécanique du système, qui “résiste” à la compression⁴. Quand le volume $V_g(T)$ est atteint (point B), les premières gouttes de liquide apparaissent, la pression devient constante (c’est la pression de vapeur $P_s(T)$), d’où l’existence du palier BA. Au point A, les dernières traces de vapeur disparaissent, tout le système est à l’état liquide et la pression recommence à augmenter par compression⁵. Au-dessous de la température critique T_C , toutes les isothermes ont un comportement non-analytique, ne serait-ce que par les ruptures de pente aux points A et B.

La largeur en volume de la région de coexistence dépend visiblement de la température. Pour une quantité de matière donnée, cette largeur est la différence $V_g - V_l$, qui tend vers zéro quand $T \rightarrow T_C$ par valeurs inférieures. L’isotherme correspondant précisément à T_C (isotherme critique) a une pente horizontale au point C ; ceci signifie que κ_T est infini ; expérimentalement, la divergence est algébrique, de la forme :

$$\kappa_T \sim |T - T_C|^{-\gamma}, \quad T \sim T_C. \quad (5.3)$$

γ est par définition l’exposant critique décrivant le comportement de la compressibilité près du point critique. De la même façon, on en vient à devoir définir des exposants critiques pour le volume :

$$V_g - V_l \sim |T - T_C|^\beta, \quad T \sim T_C, \quad (5.4)$$

pour la pression (le long de l’isotherme critique) :

$$|P - P_C| \sim |V - V_C|^\delta, \quad T = T_C, \quad (5.5)$$

et pour la chaleur spécifique :

$$C_V \sim |T - T_C|^{-\alpha}, \quad T \sim T_C. \quad (5.6)$$

En pratique, on est conduit à définir deux exposants dans ce dernier cas, α et α' , suivant que T est supérieure ou inférieure à T_C . Tous les exposants critiques ci-dessus sont positifs. Curieusement, leurs valeurs numériques ne sont pas des nombres simples : leur calcul est précisément l’un des enjeux majeurs de la théorie des phénomènes critiques.

5.1.2 L’équation de van der Waals

L’équation de van der Waals est une équation d’état phénoménologique⁶ visant à décrire les fluides réels par la prise en compte de l’interaction entre deux atomes ou molécules ; comme on l’a vu, ceci passe par l’introduction explicite de deux effets ignorés par $PV = Nk_B T$:

- la répulsion à courte portée, modélisable à l’extrême par un cœur dur
- l’attraction à longue distance, donnant une énergie potentielle en $-C^{\text{ste}} r^{-6}$, associée aux forces de van der Waals pour deux objets neutres.

Le choix d’un cœur dur revient finalement à introduire un volume exclu par particule, traditionnellement noté b . Quant à l’interaction, attractive, elle a pour effet de *réduire* la pression exercée sur les parois du récipient, par rapport à la pression du gaz parfait (les molécules situées près des parois sont attirées vers l’intérieur du récipient) ; visiblement, cet effet, qui est un effet de surface, doit décroître quand le volume augmente et est nul à la limite d’un volume infini – ou encore : cet effet est visiblement d’autant plus important que la densité $\rho = N/V$ est grande. La pression étant intensive et l’interaction impliquant des paires (au nombre de $\simeq N^2$), le terme correctif le plus simple prenant en compte ces différents aspects est aN^2/V^2 , où a est un paramètre⁷. La loi des gaz parfaits $PV = Nk_B T$ corrigée “à la main” par les arguments ci-dessus prend la forme ($v = V/N$) :

$$\left(P + \frac{aN^2}{V^2}\right) (V - Nb) = Nk_B T \iff \left(P + \frac{a}{v^2}\right) (v - b) = k_B T \quad (a, b > 0). \quad (5.7)$$

⁴dans le cas contraire, le système aurait une tendance naturelle à s’effondrer sur lui-même.

⁵La pente de l’isotherme devient très raide puisqu’un liquide est peu compressible.

⁶dont on peut évidemment donner diverses justifications théoriques (développement du Viriel au premier ordre, hypothèse de champ moyen pour le calcul approché de l’intégrale de configuration Q_N , etc.).

⁷En définitive, la correction prenant en compte l’interaction est du genre $\rho\rho$, produit des densités à une particule, ce qui revient physiquement à admettre que chaque particule du fluide interagit avec la densité moyenne représentant les autres. C’est pourquoi la théorie de van der Waals peut être classée dans les théories dites de champ moyen. On verra d’ailleurs que les exposants critiques qui s’en déduisent sont en effet les mêmes que ceux obtenus par la théorie de Weiss du ferromagnétisme, dont le caractère champ moyen saute aux yeux.

Cette équation est l'équation de van der Waals, qui s'écrit aussi sous la forme :

$$P = \frac{k_B T}{v-b} - \frac{a}{v^2} \iff P = N \frac{k_B T}{V-Nb} - \frac{aN^2}{V^2} . \quad (5.8)$$

Les deux paramètres a et b dépendent du fluide considéré et peuvent être déterminés expérimentalement – en se plaçant évidemment loin du point critique⁸.

L'étude détaillée des isothermes de van der Waals met en évidence une isotherme singulière – c'est l'isotherme critique – sur laquelle la pression présente simultanément un *extremum* et une inflexion :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{v_C} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{v_C} = 0 \quad (T = T_C) . \quad (5.9)$$

Le point remarquable (P_C, v_C, T_C) est le point critique, pour lequel on a :

$$v_C = 3b , \quad P_C = \frac{a}{27b^2} , \quad k_B T_C = \frac{8a}{27b} \quad (5.10)$$

et :

$$\frac{P_C v_C}{k_B T_C} = \frac{3}{8} = 0.375 \quad (5.11)$$

Le rapport $(P_C v_C)/(k_B T_C)$ possède donc l'universalité d'un nombre pur. On a déjà mentionné, sur un plan formel, la loi dite des états correspondants. En posant :

$$p^* = \frac{P}{P_C} , \quad v^* = \frac{V}{V_C} , \quad t^* = \frac{T}{T_C} , \quad (5.12)$$

cette loi prend ici précisément la forme :

$$\left(p^* + \frac{3}{v^{*2}}\right) (3v^* - 1) = 8t^* \iff p^* = \frac{8t^*}{3v^* - 1} - \frac{3}{v^{*2}} . \quad (5.13)$$

Quand les variables réduites (5.12) sont utilisées, tous les fluides justiciables de l'équation de van der Waals ont donc la même équation d'état. Ceci évoque une forme d'universalité ; toutefois, elle n'est pas de même nature que celle évoquée plus haut, qui n'existe qu'au voisinage du point critique.

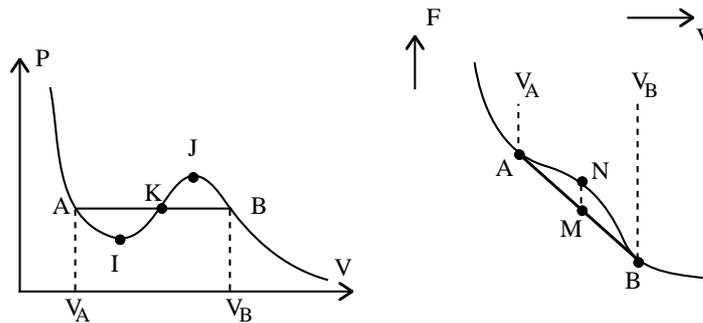


Figure 5.3: Isotherme de van der Waals pour $T < T_C$ et construction de la bitangente pour l'énergie libre de Helmholtz.

Lorsque $T < T_C$, les isothermes de van der Waals ont l'allure indiquée sur la figure 5.3. L'arc situé entre les points I et J est visiblement instable puisque κ_T y est négatif. Comme chaque point de l'isotherme représente une phase homogène, ceci signifie que dans cette région une telle phase unique est instable : le système se sépare spontanément en deux phases, l'une liquide, l'autre gazeuse, qui coexistent. En outre, la condition d'équilibre mécanique exige que la pression de la phase liquide soit égale à la pression de la phase gazeuse ; c'est pourquoi l'isotherme, dans la région de coexistence, doit être un segment horizontal AB, délimité par deux points appartenant l'un à la branche liquide de l'isotherme, l'autre à la branche gazeuse, la position verticale

⁸Il est clair que la région critique est mal décrite par l'équation de van der Waals telle qu'elle est.

de ce segment horizontal restant à trouver. On voit ainsi géométriquement que, relativement au volume, la région de coexistence “déborde” de la région délimitée par l’arc instable IJ. C’est bien parce que la condition d’équilibre mécanique $P_A = P_B$ est satisfaite que les deux phases représentées chacune par les points A et B peuvent coexister – étant entendu que, situés sur la même isotherme, les deux phases sont aussi en équilibre thermique ($T_A = T_B$).

Pour un système fermé, et à température constante, la variation d’énergie libre de Helmholtz se réduit à :

$$dF = -PdV . \quad (5.14)$$

F peut donc s’obtenir en intégrant graphiquement une isotherme. L’intégration de l’arc en “S” de l’isotherme donne l’arc ondulé ANB, dont les points d’inflexion correspondent aux volumes V_I et V_J ; au contraire, l’intégration d’un palier horizontal tel que AB donne une variation linéaire pour F . Comme la pression est une grandeur continue – en particulier, la pression est la même en A et en B ($P_A = P_B$), il ne peut y avoir de rupture de pente sur la fonction $F(V)$. La bonne isotherme doit donc produire la double tangente, ce qui fixe les deux volumes V_A et V_B , c’est-à-dire en définitive la hauteur du palier AB. Tous les états diphasiques (point M) situés sur la double tangente de F entre V_A et V_B satisfont la condition d’équilibre mécanique et ont, pour $T < T_C$, une énergie libre visiblement inférieure à celle d’une hypothétique phase homogène (point N au-dessus de M) aux mêmes température et volume. En particulier :

$$P_A = P_B \quad \Longleftrightarrow \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{V_A} = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{V_B} . \quad (5.15)$$

L’équation de la tangente commune est :

$$\frac{F_B - F_A}{V_B - V_A} = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{V_A} , \quad (5.16)$$

d’où résulte :

$$F_B - F_A = -P_A(V_B - V_A) , \quad (5.17)$$

D’un autre côté, si on intègre le long de l’isotherme (arc instable AIKJB) entre les mêmes points A et B, on obtient :

$$F_B - F_A = - \int_{V_A}^{V_B} P dV \quad (5.18)$$

Dans l’intégrand, P est la fonction de V (et aussi de T , mais ici la température est constante) déduite de l’équation d’état de van der Waals, prise telle qu’elle est. Les équations (5.17) et (5.18) donnent la *même* variation d’énergie libre, d’où il résulte :

$$\int_{V_A}^{V_B} [P(T, V) - P_A] dV = \int_{V_A}^{V_B} [P(T, V) - P_B] dV = 0 . \quad (5.19)$$

Cette condition, dite de Maxwell, fixe la hauteur du palier AB (appelé palier de Maxwell). L’interprétation géométrique de (5.18) est évidente : elle exprime l’égalité des deux surfaces AIKA et BJKB, puisque l’aire algébrique totale sous l’isotherme est égale à l’aire du rectangle $ABV_A V_B$. En ce qui concerne les deux arcs AI et BJ, ils représentent des états homogènes stables vis-à-vis de la compressibilité ($\kappa_T > 0$), mais métastables au sens où leur énergie libre est supérieure à celle de l’état à deux phases⁹. AI représente le liquide surchauffé, BJ la vapeur sursaturée. L’ensemble des points I et J est une courbe en dos d’âne appelée courbe spinodale, tout entière située à l’intérieur de la région de coexistence.

5.1.3 Exposants critiques de van der Waals

Malgré sa simplicité, l’équation de van der Waals est capable de produire un point critique – même si les résultats théoriques qui en découlent sont quantitativement très approximatifs et ne donnent pas, tant s’en faut,

⁹Un état métastable est extraordinairement sensible à toute forme d’inhomogénéité, laquelle est une sorte de catalyseur pour l’apparition de l’autre phase (nucléation). Il est bien connu que le maintien d’un liquide surchauffé ou d’une vapeur sursaturée exige de grandes précautions. Techniquement, on représente parfois la durée de vie d’une phase métastable par une partie imaginaire dans l’énergie libre – tout comme, en Mécanique Quantique, la durée de vie d’un état excité se traduit par l’apparition d’une partie imaginaire dans un pôle de résolvante, transformant une fonction de Dirac en résonance dont la largeur en fréquence $\delta\nu$ fixe la durée de vie de l’état excité τ ($\tau\delta\nu \sim 1$).

des valeurs correctes pour les exposants critiques. En partant de :

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (5.20)$$

et en intégrant (5.8) en V , on trouve :

$$F(T, V, N) = -Nk_B T \ln(V - Nb) - \frac{aN^2}{V} + A(T) . \quad (5.21)$$

$A(T)$ est une constante d'intégration ne dépendant que de la température. En faisant $a = b = 0$ dans (5.20), on doit retrouver l'énergie libre de Helmholtz du gaz parfait, F_{gp} , de sorte que l'on a par soustraction :

$$F(T, V, N) - F_{\text{gp}}(T, V, N) = -Nk_B T \ln \left(\frac{V - Nb}{V} \right) - \frac{aN^2}{V} . \quad (5.22)$$

On peut maintenant calculer la chaleur spécifique à volume constant du fluide de van der Waals, C_V , égale à $-T(\partial^2 F / \partial T^2)_V$; comme le second membre de (5.22) est linéaire en T , elle est égale à celle du gaz parfait :

$$C_V = \frac{3}{2} Nk_B . \quad (5.23)$$

Ainsi, selon la théorie de van der Waals, la chaleur spécifique C_V ne diverge pas au point critique ($\alpha = 0$). En revanche, la chaleur spécifique à pression constante y est infinie ; ceci se voit en partant de la relation :

$$C_P - C_V = VT \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2 \kappa_T , \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T . \quad (5.24)$$

À partir de (5.8), on a :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{Nk_B}{V - Nb} \quad (5.25)$$

et :

$$1 = -N \frac{k_B T}{(V - Nb)^2} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T + 2 \frac{N^2 a}{V^3} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T , \quad (5.26)$$

d'où, par (5.24) :

$$C_P - C_V = \frac{Nk_B}{1 - 2 \frac{Na}{V^3} \frac{(V - Nb)^2}{k_B T}} . \quad (5.27)$$

En se plaçant maintenant au voisinage de T_C , on peut remplacer V par V_C , ce qui donne :

$$C_P - C_V \simeq Nk_B \frac{T}{T - T_C} \iff C_P \sim |T - T_C|^{-1} . \quad (5.28)$$

κ_T divergeant comme C_P en vertu de (5.24), l'exposant γ défini en (5.3) est égal à 1 en théorie de van der Waals¹⁰ :

$$\gamma = 1 . \quad (5.29)$$

L'équation (5.24) montre que κ_T se comporte essentiellement comme C_P ; κ_T est une fonction de réponse : la criticalité d'un système se mesure bien à l'aune des divergences des fonctions de réponse.

Afin de trouver l'exposant β , tel que le prévoit la théorie de van der Waals, il convient d'examiner le voisinage du point critique. En utilisant les variables :

$$t \equiv t^* - 1 = \frac{T - T_C}{T_C} , \quad \phi \equiv v^* - 1 = \frac{V - V_C}{V_C} , \quad p^* = \frac{P}{P_C} , \quad (5.30)$$

l'équation d'état de van der Waals (5.13) prend la forme :

$$p^* = \frac{8(1+t)}{3(\phi+1)-1} - \frac{3}{(1+\phi)^2} . \quad (5.31)$$

¹⁰La valeur expérimentale se situe autour de 1.25.

En développant (5.31) près du point critique ($|t|, |\phi| \ll 1$), on trouve :

$$p^* = 1 + 4t - 6t\phi - \frac{3}{2}\phi^3 + \dots \quad (5.32)$$

En effectuant les deux intégrations (5.19) sur une isotherme $T \simeq T_C$ avec la forme approchée (5.32), on arrive facilement à montrer que $\phi_A = -\phi_B$. Utilisant ceci, et puisque $P_A = P_B$:

$$1 + 4t - 6t\phi_A - \frac{3}{2}\phi_A^3 = 1 + 4t + 6t\phi_A + \frac{3}{2}\phi_A^3 \quad (5.33)$$

ce qui donne immédiatement ($\phi_A \equiv \phi_1, \phi_B \equiv \phi_g$) :

$$\phi_g^2 = -4t \quad \Longleftrightarrow \quad \phi_g = 2\sqrt{-t} \sim \left(\frac{T_C - T}{T_C}\right)^{1/2} \quad (5.34)$$

D'où : $V_g - V_l \sim (T_C - T)^{1/2}$; comme $\rho_g - \rho_l = N[1/V_g - 1/V_l] \sim V_l - V_g$, on en déduit :

$$\rho_l - \rho_g \sim (T_C - T)^{1/2} \quad (T < T_C) \quad (5.35)$$

La comparaison avec (5.1) fournit la valeur de l'exposant β selon van der Waals :

$$\beta = \frac{1}{2} \quad (5.36)$$

une valeur franchement différente de la valeur 0.32 trouvée expérimentalement. Enfin, faisant $t = 0$ dans (5.32), on obtient pour l'isotherme critique :

$$p^* \simeq 1 - \frac{3}{2} \left(\frac{V - V_C}{V_C}\right)^3 \quad \Longleftrightarrow \quad \frac{P - P_C}{P_C} \sim - \left(\frac{V - V_C}{V_C}\right)^3 \quad (5.37)$$

soit :

$$\delta = 3 \quad (5.38)$$

expérimentalement, $\delta \simeq 4.5$.

On sait que la fonction de corrélation de la densité, donnant les fluctuations de densité, est étroitement reliée à la compressibilité isotherme κ_T . La fluctuation du nombre de particules est ($\rho = N/V$) :

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = k_B T \frac{N^2}{V} \kappa_T = N k_B T \rho \kappa_T \quad (5.39)$$

En repartant de :

$$N = \int d^3r \rho_1 \quad (5.40)$$

on trouve :

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \int d^3r \int d^3r' (\langle \rho_1(\vec{r}) \rho_1(\vec{r}') \rangle - \rho^2) \quad (5.41)$$

En jouant avec l'invariance par translation et compte tenu de (5.39), il vient finalement :

$$\int d^3r (\langle \rho_1(\vec{r}) \rho_1(\vec{r}') \rangle - \rho^2) = k_B T \rho^2 \kappa_T \quad (5.42)$$

La fonction d'auto-corrélation de la densité est reliée à la densité $F_2 \equiv g$ définie au chapitre 4. L'apparition d'un point critique est signalée par l'opalescence critique : en pareille situation, les fluctuations de densité se produisent sur toutes les échelles de longueur et le fluide prend une apparence laiteuse puisque, notamment, des fluctuations se développent sur une échelle comparable à la longueur d'onde de la lumière utilisée, provoquant une exaltation de la diffusion. Techniquement, ceci se traduit par le fait que la longueur de corrélation $\xi(T)$, caractérisant la décroissance spatiale de la fonction d'auto-corrélation (essentiellement exponentielle) loin du point critique, diverge à l'approche de T_C . Au point critique, la fonction de corrélation n'est plus exponentielle, mais décroît suivant une loi puissance.

Expérimentalement, les fluctuations de densité sont observables grâce à la fonction $S(K)$, où K désigne la quantité $(4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$, transformée de Fourier de la fonction de corrélation (voir ch. 4). Au point critique, l'intensité diffusée varie comme :

$$I(K) \sim K^{\eta-2} \quad (K \rightarrow 0) \quad (5.43)$$

ce qui définit l'exposant η . En ce qui concerne la divergence de κ_T , elle est directement visible sur l'intensité diffusée en $K = 0$, puisque essentiellement $\kappa_T \sim I(K = 0)$ d'après (5.42).

5.2 La transition ferromagnétique

5.2.1 Phénoménologie

Il est bien connu que, à condition d'être à température pas trop élevée, certaines substances sont aptes à conserver une aimantation en volume même en l'absence de champ magnétique appliqué. C'est ce que l'on appelle l'aimantation *spontanée*. Ce phénomène disparaît au-dessus d'une température, traditionnellement appelée température de Curie, que l'on notera T_C – l'indice C valant autant pour *Curie* que pour *critique*. La température de Curie du fer est voisine de 1000 K : cette valeur élevée, gigantesque avec l'estimation de l'énergie d'interaction entre deux dipôles magnétiques dans la matière ordinaire ($\sim 1\text{K}$), est un sujet de réflexion¹¹.

Ce phénomène peut être représenté par divers diagrammes. La figure 5.4 représente la variation de M_s en fonction de la température. Elle est l'équivalent de la figure¹² 5.1 pour la transition liquide - gaz. Juste au-dessous de T_C , on pose la variation suivante :

$$M_s \sim (T_C - T)^\beta \quad (T < T_C) . \quad (5.44)$$

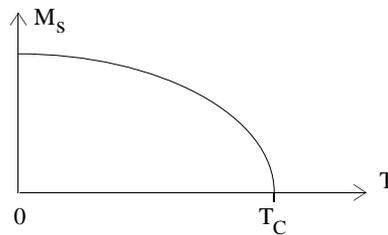


Figure 5.4: Variation de l'aimantation spontanée en fonction de la température.

Dans le plan (T, B) , on obtient la figure 5.5, pendant de la figure 5.2(a), le champ magnétique jouant maintenant le rôle de la pression ; le segment $[0, T_C]$ de l'axe des abscisses, en trait gras, constitue la ligne de transition. C'est le domaine où, quoique le champ appliqué est nul, l'aimantation spontanée moyenne M_s est différente de zéro. Le franchissement de la ligne de transition s'accompagne d'une discontinuité de l'aimantation spontanée, qui change de signe sans passer par zéro. Au contraire, au-delà de T_C , l'aimantation est nulle en l'absence de champ (c'est la phase paramagnétique) ; dans ces conditions, on passe continûment des valeurs positives aux valeurs positives du champ, l'aimantation en volume restant simplement proportionnelle à B *via* la susceptibilité χ_T qui reste finie (loi de Curie).

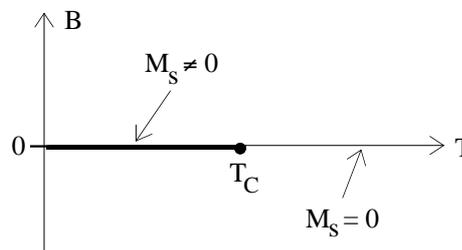


Figure 5.5: Diagramme de phase d'un corps ferromagnétique.

¹¹L'universalité des phénomènes critiques démontre la non-pertinence de la Mécanique Quantique, tant qu'il s'agit de comprendre cette universalité. En revanche, la Mécanique Quantique est indispensable pour rendre compte du magnétisme : si l'on applique jusqu'au bout la physique statistique classique, on peut facilement démontrer que le magnétisme n'existe pas (Théorème de Miss van Leeuwen). C'est le postulat de symétrisation qui permet de comprendre l'existence de dipôles magnétiques stables au sein de la matière, description moderne des boucles de courant (ampériens) imaginés par Ampère au début du XIX^{ème} siècle. Il est d'ailleurs remarquable que le magnétisme ne résulte pas principalement des interactions magnétiques traitées quantiquement ; le magnétisme apparaît spontanément même si l'on se borne à des Hamiltoniens ne contenant que des forces électrostatiques (loi de Coulomb) : pour un atome à deux électrons, la loi de Coulomb à elle seule – alliée toutefois au principe de Fermi, qui produit le trou de Fermi – explique que, pour une configuration électronique donnée, l'état triplet $S = 1$ a une énergie plus basse que l'état singulet $S = 0$.

¹²L'équivalent de l'aimantation M_s est la différence $\rho_l - \rho_g$.

5.2.2 Rudiments sur le modèle d'Ising

Le modèle d'Ising¹³ a été introduit en 1925 par Ising et Lenz ; il vise à décrire un ferromagnétique¹⁴ sur réseau. Soit un réseau dans l'espace de dimension d , supposé hyper-cubique pour simplifier. En chaque nœud (site) de ce réseau, repéré par l'indice i ($i = 1, 2, \dots, N$), on définit une variable¹⁵ binaire scalaire S_i prenant (conventionnellement) les valeurs ± 1 :

$$S_i = \pm 1 . \quad (5.45)$$

L'image physique que l'on doit se faire de chaque S_i est celle d'un petit moment magnétique exprimé dans les bonnes unités et qui, pour des raisons inavouables, ne peut prendre que deux valeurs ; son origine n'est pas questionnée : on se le donne une fois pour toutes. Il résulte de (5.45) que le nombre total d'états du réseau est égal à 2^N . La somme sur les états, usuellement abrégée par Tr , est précisément :

$$\text{Tr} \equiv \sum_{\text{états}} = \sum_{S_1=\pm 1} \sum_{S_2=\pm 1} \dots \sum_{S_N=\pm 1} \equiv \sum_{\{S_i\}=\pm 1} . \quad (5.46)$$

Les spins classiques interagissent éventuellement avec un champ magnétique externe, B (qui peut varier dans l'espace, d'un site à l'autre, auquel cas on note B_i sa valeur au site i) et sont couplés entre eux par une interaction J_{ij} entre premiers voisins. Avec ces hypothèses, le Hamiltonien s'écrit :

$$H(\{S_i\}) = - \sum_{i,j} J_{ij} S_i S_j - \sum_i B_i S_i . \quad (5.47)$$

S étant sans dimension, B (ou B_i) incorpore le facteur gyromagnétique et est donc homogène à une énergie. $J_{ij} > 0$ est un couplage ferromagnétique, les spins ayant tendance à être alignés dans le même sens pour minimiser l'énergie ; au contraire, si $J_{ij} < 0$, l'énergie est minimale si les spins pointent alternativement dans un sens et dans l'autre (ordre anti-ferromagnétique) – dans la mesure où la géométrie du réseau le permet. Ceci étant posé, la fonction de partition Z est :

$$Z = \text{Tr} e^{-\beta H} \quad (5.48)$$

Si E_n désigne l'énergie de la $n^{\text{ème}}$ configuration du réseau, Z peut s'écrire :

$$Z = \sum_{n=1}^{2^N} e^{-\beta E_n} . \quad (5.49)$$

Z est donc la somme de 2^N exponentielles ; en tant que somme finie de fonctions analytiques, c'est donc une fonction analytique. Comme toujours, l'apparition d'un point critique, signalé par des singularités, ne peut donc survenir qu'après avoir pris la limite thermodynamique $N \rightarrow +\infty$. Comme déjà mentionné, l'existence de cette limite est d'ailleurs en soi une question, dont la réponse repose crucialement sur la nature des interactions, à courte ou longue portée ; on peut montrer que, dans le contexte actuel, une condition nécessaire est ([17], p. 25) :

$$\sum_{j \neq i} |J_{ij}| < \infty . \quad (5.50)$$

Le sens de ce type de condition est assez universel : pour que la limite thermodynamique existe, les "forces" ne doivent pas être à trop longue portée. Dans le cas contraire, le rapport des effets surface/volume peut ne pas tendre vers zéro dans la limite du système infini¹⁶.

L'énergie libre de Helmholtz s'obtient par la formule habituelle $F = -k_B T \ln Z$:

$$e^{-\beta F} = \text{Tr} e^{-\beta H} \iff F(T, \{J_{ij}\}, \{B_i\}) = -k_B T \ln \text{Tr} e^{-\beta H} . \quad (5.51)$$

¹³Selon Goldenfeld ([17] p. 23) "*The Ising model is the drosophila of Statistical Mechanics*".

¹⁴ou un antiferromagnétique, en prenant $J_{ij} < 0$.

¹⁵Une telle variable est appelée *spin classique* ou, plus brièvement par abus de langage, spin. En fait les S_i sont des nombres ordinaires. Considérés comme des variables aléatoires, ce sont des variables aléatoires de Bernoulli puisqu'elles ne peuvent prendre que deux valeurs (comme pile et face). En tant que telles, leur somme $\sum_i S_i$ est une variable binomiale qui devient gaussienne lorsque $N \gg 1$: encore une conséquence du Théorème limite central.

¹⁶La question importante de la régression de ce rapport se pose également pour des structures un peu exotiques comme certaines fractales où, notamment, la notion de "surface" est mal définie.

Une fois F calculée, toutes les grandeurs thermodynamiques peuvent être obtenues. Par exemple, la magnétisation locale (moyenne) au site i est donnée par :

$$\langle S_i \rangle = \frac{\text{Tr}(S_i e^{-\beta H})}{\text{Tr} e^{-\beta H}} \equiv \frac{(1/\beta) [\partial (e^{-\beta F}) / \partial B_i]}{e^{-\beta F}} = -\frac{\partial F}{\partial B_i} . \quad (5.52)$$

Dans la suite, on se bornera à discuter le modèle le plus simple, celui où le champ externe est homogène et où les J_{ij} sont constants dans l'espace et sont non-nuls seulement entre premiers voisins. Les cas où B et/ou les J_{ij} sont variables (aléatoires le cas échéant) et à moyenne ou longue portée constituent un domaine d'investigation en soi de la Mécanique Statistique. Le modèle d'Ising homogène avec des interactions en premiers voisins a donc pour Hamiltonien :

$$H(\{S_i\}) = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - B \sum_i S_i . \quad (5.53)$$

le symbole $\langle i, j \rangle$ signifie que la somme se fait uniquement sur les couples de premiers voisins ; sur un réseau hypercubique à d dimensions, ce nombre (coordinance), souvent noté z , est égal à $2d$. En champ uniforme, la magnétisation totale $M = \sum_i \langle S_i \rangle$ est, d'après (5.51) et (5.53) :

$$M \equiv \sum_i \langle S_i \rangle = -\frac{\partial F}{\partial B} . \quad (5.54)$$

À une dimension ($d = 1$), la solution du modèle d'Ising est élémentaire. Une façon commode de l'obtenir est de définir la matrice T d'éléments $T_{SS'}$ (dite matrice de transfert) :

$$T_{SS'} = e^{KSS' + (b/2)(S+S')} \quad (S, S' = \pm 1) \quad (5.55)$$

où $K = \beta J$ et $b = \beta B$. Ceci étant fait, il est facile de voir que la fonction de partition canonique $Z = \text{Tr} e^{-\beta H}$ pour une chaîne refermée¹⁷ de N spins s'exprime comme la trace de la puissance $N^{\text{ème}}$ de T :

$$Z(T, J, B, N) = \text{Tr} T^N . \quad (5.56)$$

Dès lors, il suffit de diagonaliser la matrice T – plus précisément de trouver ses valeurs propres. Elles sont données par :

$$\lambda_{\pm} = e^K \cosh b \pm \sqrt{e^{2K} \cosh^2 b - 2 \sinh 2K} \quad (\lambda_- < 1 < \lambda_+) . \quad (5.57)$$

Il en résulte que, pour N fini, la fonction de partition est égale à :

$$Z(T, J, B, N) = \lambda_+^N + \lambda_-^N \quad (5.58)$$

L'énergie libre par spin, F_N/N , est égale à $-k_B T \ln[Z(T, J, B, N)]^{1/N}$; dans la limite thermodynamique, on obtient d'abord :

$$\lim_{N \rightarrow \infty} [Z(T, J, B, N)]^{1/N} = \lambda_+ \quad (5.59)$$

puis¹⁸ l'énergie libre par spin, f_{∞} , dans cette limite :

$$f_{\infty}(T, J, B) \equiv \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} F(T, J, B, N) = -J - k_B T \ln \left[\cosh b + \sqrt{\sinh^2 b + e^{-4K}} \right] . \quad (5.60)$$

Il est facile de voir que, malgré l'apparition d'un logarithme, f_{∞} n'a pas de singularité à toute température finie¹⁹ : dans une dimension d'espace, un système d'Ising ne présente pas de point critique à température non-nulle. Physiquement, ceci est le résultat conjugué de la faible dimensionnalité et des interactions à très courte portée²⁰ : à toute température finie, l'énergie libre du réseau complètement ordonné (tous les spins alignés) est

¹⁷Le choix de la condition aux limites est une pure affaire de commodité ; il est facile de vérifier que, dans la limite thermodynamique – la seule qui importe ici – les fonctions de partition des chaînes ouverte et fermée coïncident.

¹⁸On vérifie bien sur (5.60) que l'entropie est nulle à température nulle : seule subsiste alors la contribution purement énergétique à l'énergie libre, dont la valeur par spin est évidemment égale à $-J - B$.

¹⁹En effet, l'argument du logarithme ne peut pas s'annuler.

²⁰Cet argument est dû à Landau.

toujours supérieure à l'énergie libre du réseau où existent des régions finies connexes de spins de même signe, ce signe s'inversant d'un domaine à l'autre. En effet, pour le réseau ordonné (tous les spins pointant dans le même sens), l'entropie est nulle (il n'y a qu'un seul état, d'énergie $E = -NJ$ en champ nul), $S = 0$; l'énergie libre du réseau ferromagnétique de N spins est donc :

$$F_{\text{ferro}} = -NJ . \quad (5.61)$$

Soit maintenant l'état formé de deux domaines, l'un de spins tous en haut, l'autre de spins tous en bas. L'interface coûte l'énergie²¹ $2J$; comme l'interface peut être placée sur l'un quelconque des N sites, l'entropie correspondante est $S = k_B \ln N$. L'énergie libre du réseau à deux domaines est donc :

$$F_{2 \text{ domaines}} = -NJ + 2J - k_B T \ln N \equiv F_{\text{ferro}} + 2J - k_B T \ln N . \quad (5.62)$$

$\forall T > 0$ et à condition que N soit assez grand (mais ceci est toujours réalisé à la limite thermodynamique), la différence $F_{2 \text{ domaines}} - F_{\text{ferro}}$ est négative et peut être rendue aussi grande que l'on veut en valeur absolue. À $d = 1$, le système a donc toujours intérêt à développer des domaines et est donc incapable de maintenir un ordre à grande distance²².

Une autre façon de constater l'absence de magnétisation spontanée en champ nul est de calculer $\langle S_i \rangle$; à l'aide de (5.52) et de (5.60), on trouve que tous les $\langle S_i \rangle$ sont évidemment égaux entre eux et donnés par :

$$\langle S \rangle = \frac{\sinh b}{\sqrt{\cosh^2 b - 2e^{-2K} \sinh 2K}} . \quad (5.63)$$

$\forall T > 0$, quand B tend vers zéro, $\langle S \rangle$ en fait autant ($\langle S \rangle \sim B$ quand $B \rightarrow 0$ à $T > 0$) : le réseau d'Ising à $d = 1$ ne peut préserver un ordre à longue distance en l'absence de champ²³. Cette incapacité se voit explicitement en calculant la fonction de corrélation spin - spin, G ; on trouve, en champ nul :

$$G(n) \equiv \langle S_i S_{i+n} \rangle - \langle S_i \rangle \langle S_{i+n} \rangle = e^{-n \ln(\coth K)} . \quad (5.64)$$

La longueur de corrélation ξ comptée en pas de réseau est donc :

$$\xi = \frac{1}{\ln[\coth(J/k_B T)]} \quad (5.65)$$

et présente les comportements suivants :

$$k_B T \gg J : \quad \xi \simeq \frac{1}{\ln(k_B T/J)} ; \quad k_B T \ll J : \quad \xi \simeq \frac{1}{2} e^{(2J/k_B T)} \quad (5.66)$$

ξ est donc finie à toute température finie. D'ailleurs, un modèle dynamique simple à *la* Glauber [18] montre que tout état hors d'équilibre possédant au départ une magnétisation finie voit celle-ci disparaître dans le temps suivant une loi exponentielle décroissante. On remarque toutefois que ξ diverge très violemment près de $T = 0$ et on peut avoir le sentiment qu'il ne faudrait pas grand'chose pour que ξ diverge vraiment à une température finie.

Alors que la solution à $d = 1$ est élémentaire, la solution en champ nul pour $d = 2$ est au contraire un véritable tour de force, accompli par Onsager en 1944 [19] (voir aussi [20], [21]). Dans la limite thermodynamique, l'énergie libre par spin est égale à²⁴ :

$$f_{\infty}(T, J, B) = -k_B T \ln(2 \cosh 2K) - \frac{k_B T}{2\pi} \int_0^{\pi} dx \ln \left[\frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{1 - \lambda^2 \sin^2 x} \right) \right] \quad (5.67)$$

où :

$$\lambda^2 = \frac{2 \sinh 2K}{\cosh^2 2K} . \quad (5.68)$$

²¹C'est bien le prix à payer quand on retourne en bloc l'une des deux moitiés du réseau.

²²D'une façon générale, un désordre ponctuel sur une ligne est toujours dommageable. On coupe un fil à l'aide d'une paire de ciseaux, alors qu'un trou d'aiguille dans un drap est, *a priori*, sans grande conséquence.

²³À température strictement nulle, (5.63) donne $\langle S \rangle = \text{sgn} B \forall B$.

²⁴La limite de f_{∞} en $T = 0$ est égale à $-2J$, comme il se doit en dimension $d = 2$ et pour un système dont l'entropie se comporte comme T^{μ} ($\mu > 0$) près de $T = 0$. Par ailleurs, pour $J = 0$, l'intégrale disparaît de (5.67) puisqu'alors l'intégrand est nul ; le premier terme de (5.67) donne dans ces conditions $-k_B T \ln 2$, où apparaît l'entropie par particule d'un gaz binaire de particules sans interaction dont l'énergie libre se réduit au terme $-TS$.

L'énergie moyenne par spin, et donc la chaleur spécifique C , s'expriment à l'aide des dérivées de f_∞ ; la dérivation fait apparaître l'intégrale elliptique de 1^{ère} espèce, $\mathbf{K}(\lambda)$:

$$\mathbf{K}(\lambda) = \int_0^{\pi/2} dx \frac{1}{\sqrt{1 - \lambda^2 \sin^2 x}} \quad (5.69)$$

qui présente une singularité logarithmique en $\lambda = 1$. Ceci révèle l'existence d'un point critique, à une température finie T_C donnée par :

$$\frac{2 \sinh 2K_C}{\cosh^2 2K_C} = 1 \quad \Longleftrightarrow \quad k_B T_C = \frac{2J}{\sinh^{-1} 1} \equiv \frac{2J}{\ln(1 + \sqrt{2})} \simeq 2.269 J . \quad (5.70)$$

La singularité de \mathbf{K} se propage sur la chaleur spécifique : C possède également une divergence logarithmique en T_C :

$$C(T) \simeq -\frac{8}{\pi} k_B K_C^2 \ln \left| 1 - \frac{T}{T_C} \right| \quad (T \simeq T_C) \quad (5.71)$$

correspondant à des exposants critiques $\alpha = \alpha' = 0$.

L'exposant critique de la magnétisation spontanée a été obtenu par Yang en 1952 [23], qui a trouvé :

$$M_s(T) \sim (T_C - T)^{1/8} , \quad (T \simeq T_C) \quad (5.72)$$

donnant l'exposant $\beta = 1/8 = 0.125$.

D'autres résultats sont disponibles pour le modèle d'Ising à $d = 2$ (voir par exemple [22], ch. 7). Par exemple, la fonction de corrélation spin-spin a les comportements asymptotiques suivants :

$$\langle S_0 S_r \rangle \propto \begin{cases} \frac{e^{-\kappa r}}{\sqrt{r}} & \text{si } T > T_C \\ r^{-\frac{1}{4}} & \text{si } T = T_C \\ \frac{e^{-2\kappa r}}{r^2} & \text{si } T < T_C \end{cases} \quad (5.73)$$

où $\kappa = 2|K - K_C|$.

Il est remarquable (et même surprenant à première vue) qu'un modèle ne contenant que des interactions à courte portée soit capable de développer un comportement critique, pourvu que la dimensionnalité soit assez grande.

5.2.3 Approximation du champ moyen : théorie de Weiss du ferromagnétisme

La difficulté du modèle d'Ising réside bien sûr dans le terme d'interaction à deux corps. Si l'on suppose que $J = 0^{25}$, (5.53) devient :

$$H(\{S_i\}) = -B \sum_i S_i . \quad (5.74)$$

Dans ces conditions, la fonction de partition (5.48) s'obtient immédiatement :

$$Z = \sum_{\{S_i = \pm 1\}} e^{+\beta \sum_{i=1}^N S_i} = \sum_{\{S_i = \pm 1\}} \prod_{i=1}^N e^{+\beta S_i} = \prod_{i=1}^N (e^{\beta B} + e^{-\beta B}) = (2 \cosh \beta B)^N . \quad (5.75)$$

D'où l'énergie libre F , puis la magnétisation M (voir (5.54)) :

$$F = -k_B T \ln(2 \cosh \beta B) , \quad M = N \tanh \beta B \equiv N m . \quad (5.76)$$

M est bien une quantité intensive ; m est la magnétisation moyenne par site, ici égale à $\langle S_i \rangle$, quantité indépendante de i (homogène dans l'espace).

²⁵Ce cas-limite représente en fait une substance paramagnétique.

Le traitement de Weiss consiste à admettre que, en première approximation, chaque spin est soumis au champ moyen de tous les autres. Cette hypothèse se traduit en remplaçant dans chaque couple $S_i S_j$ l'un des spins par sa valeur moyenne $\langle S \rangle$. On obtient ainsi le Hamiltonien de champ moyen :

$$H_{\text{mf}} = - \sum_i B_{\text{mf } i} S_i \quad (5.77)$$

où :

$$B_{\text{mf } i} = B + J \sum_{\langle j \rangle_i} \langle S_j \rangle . \quad (5.78)$$

$\langle j \rangle_i$ désignant l'un quelconque des voisins de i . On voit que la relation entre les deux Hamiltoniens est :

$$H = H_{\text{mf}} - J \sum_{\langle i, j \rangle} S_i (S_j - \langle S_j \rangle) . \quad (5.79)$$

L'hypothèse de Weiss revient donc à négliger l'écart entre un spin et sa valeur moyenne : c'est donc une théorie où, fondamentalement, on ignore les *fluctuations*. On en déduit qu'une telle approximation sera d'autant meilleure que chaque spin est couplé à un grand nombre d'autres, les fluctuations d'une somme de variables aléatoires étant d'autant plus faibles que la somme contient un grand nombre de termes. Le champ moyen est donc raisonnable pour des modèles d'Ising avec des interactions à longue portée et/ou en grande dimension spatiale. À $d = 1$ et pour des interactions en premiers voisins, l'approximation du champ moyen est *a priori* suspecte ; elle se révélera catastrophique ... en prédisant une température critique finie !

Quoi qu'il en soit, d'après (5.78), pour un réseau hypercubique \mathbb{Z}^d à magnétisation uniforme on a :

$$B_{\text{mf } i} = B + 2dJ \langle S_j \rangle \equiv B + 2dJm . \quad (5.80)$$

(5.77) est formellement un Hamiltonien de spins sans interactions, ce qui autorise à utiliser (5.76) en y injectant (5.80) :

$$m = \tanh[\beta(B + 2dJm)] . \quad (5.81)$$

Ceci est une équation "fermant" la description du champ moyen²⁶ – et joue de fait le rôle d'une équation d'état. Elle donne la magnétisation par site m quel que soit B et en particulier la magnétisation spontanée, $m_s \equiv M_s/N$: il suffit d'y faire $B = 0$. Cette dernière est donc donnée par :

$$m_s = \tanh(2d\beta J m_s) . \quad (5.82)$$

Cette équation se résout graphiquement en étudiant les intersections entre la première bissectrice et la tangente hyperbolique ; de deux choses l'une :

- ou bien $2d\beta J < 1$ ($k_B T > 2dJ$), et il n'y a qu'une solution, $m_s = 0$
- ou bien $2d\beta J > 1$ ($k_B T < 2dJ$), et il y a trois solutions, $m_s = 0$ et $m_s = \pm m(T)$

En d'autres termes, le champ moyen fournit une température critique $T_C = 2dJ/k_B$, en toute dimension²⁷, cette température étant d'autant plus élevée que la dimensionnalité est grande. Pour $d = 2$, le résultat est qualitativement exact, mais la valeur numérique de la température critique est très approximative ($4J/k_B$ au lieu de $2.27J/k_B$).

En dépit de ces succès mitigés pour les cas pertinents physiquement, cela vaut le coup de regarder de plus près le voisinage du point critique, en étudiant localement l'équation (5.81) à petit champ ($B \ll J$) et

²⁶Une telle équation est, pour cette raison, appelée équation d'auto-cohérence, ou, par abus, équation auto-cohérente. Ici, de fait, c'est l'équation d'état du ferromagnétique de Weiss.

²⁷y compris pour $d = 1$, alors que dans ce cas la solution exacte donne $T_C = 0$. Il existe des traitements de champ moyen plus astucieux (par exemple celui de Bethe - Peierls [24]) qui donnent des résultats beaucoup plus satisfaisants, qualitativement et même quantitativement. En essence, cette méthode consiste à traiter exactement un spin et ses premiers voisins, et à incorporer l'effet de tous les autres dans un champ moyen. Elle produit notamment une température critique T_C fonction explicite de la dimensionnalité d , croissante et nulle pour $d = 1$.

pour $|t| \ll 1$ ($t = (T - T_C)/T_C$). Ainsi, on en déduit facilement le comportement suivant de la magnétisation spontanée pour T juste au-dessous de T_C :

$$M_s^2 \simeq 3 \frac{T_C - T}{T_C} \iff M_s \sim (T_C - T)^{1/2} \iff \beta = \frac{1}{2} . \quad (5.83)$$

Le long de l'isotherme critique, faisant $T = T_C$ dans (5.81), on trouve :

$$B \simeq \frac{1}{3} k_B T_C m^3 \iff B \sim m^3 \iff \delta = 3 . \quad (5.84)$$

Enfin, la susceptibilité isotherme, $\chi_T = (\partial M / \partial B)_T$, se comporte comme :

$$\chi_T = \frac{1}{k_B} \frac{1}{T - T_C} \quad \text{si } T > T_C , \quad (5.85)$$

$$\chi_T = \frac{1}{2k_B} \frac{1}{T_C - T} \quad \text{si } T < T_C . \quad (5.86)$$

Ainsi, $\gamma = \gamma' = 1$. Enfin, un calcul simple montre que la chaleur spécifique $C_V = -T(\partial^2 F / \partial T^2)$ ne diverge pas en T_C , mais présente un saut fini.

Tout comme pour un fluide, on peut définir une fonction représentant les corrélations entre les spins et les fluctuations de magnétisation locale. On introduit ainsi :

$$G(\vec{r}_i - \vec{r}_j) = \langle S_i S_j \rangle - \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle . \quad (5.87)$$

La fonction G et la susceptibilité $\chi_T = (\partial M / \partial B)$ sont comme toujours reliées par une relation de fluctuation - dissipation. En effet, la magnétisation moyenne par site est :

$$m = \frac{1}{N} \sum_i \langle S_i \rangle = \frac{1}{N\beta} \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial B} \iff \chi_T = \frac{1}{N\beta} \frac{\partial^2}{\partial B^2} \ln Z . \quad (5.88)$$

Prenant en compte les deux relations :

$$\sum_i \langle S_i \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i \sum_{\text{états}} S_i e^{-\beta H} = \frac{k_B T}{Z} \frac{\partial Z}{\partial B} , \quad (5.89)$$

$$\sum_{i,j} \langle S_i S_j \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i \sum_{\text{états}} S_i S_j e^{-\beta H} = \frac{(k_B T)^2}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial B^2} , \quad (5.90)$$

on voit à partir de (5.88) que χ_T s'exprime très simplement à l'aide de G :

$$\chi_T = \beta \sum_i G(\vec{r}_i) . \quad (5.91)$$

Dans la perspective d'une formulation en espace continu (et non plus sur réseau), il est naturel de considérer $G(\vec{r}_i)$ comme la moyenne spatiale, prise sur la cellule unité entourant le site repéré par \vec{r}_i , de la fonction $G(\vec{r})$; en dimension d et pour un réseau hypercubique de pas a :

$$G(\vec{r}_i) = \frac{1}{a^d} \int_{\text{maille élémentaire autour de } \vec{r}_i} d^d r G(\vec{r}) . \quad (5.92)$$

Ceci posé, la sommation discrète sur i construit l'intégrale ordinaire et (5.91) devient :

$$\chi_T = a^{-d} \beta \int d^d r G(\vec{r}) , \quad (5.93)$$

Cette relation n'est rien d'autre que l'une des multiples formes du théorème de fluctuation - dissipation. La croissance à l'infini de χ_T en T_C implique donc la divergence de l'intégrale de G , elle-même résultant du fait que la fonction de corrélation bascule, aux grandes distances, d'un régime essentiellement exponentiel (donc

intégrable) loin du point critique, à un régime en loi puissance (et non-intégrable) au point critique. On verra par la suite que si $r \equiv \|\vec{r}\| \gg \xi$, G a l'expression approximative ([17], p. 130) :

$$G(\vec{r}) \sim \frac{e^{-r/\xi}}{r^{(d-1)/2}} \xi^{(3-d)/2} . \quad (5.94)$$

Comme $\gamma = 1$ (ou voir (5.85), (5.86)), on déduit de (5.93) et (5.94) que :

$$(T - T_C)^{-1} \sim \int r^{d-1} dr \frac{e^{-r/\xi}}{r^{(d-1)/2}} \xi^{(3-d)/2} \sim \xi^2 \int dx x^{(d-1)/2} e^{-x} \quad (5.95)$$

(la dernière écriture provient du scaling $x = r/\xi$). Tant que $d > -1$, l'intégrale est bien définie et est un simple nombre. Il en résulte :

$$\xi^2 \sim (T - T_C)^{-1} \iff \nu = \frac{1}{2} . \quad (5.96)$$

Tous les exposants déduits du champ moyen de Weiss ont des valeurs indépendantes²⁸ de d . Les valeurs numériques pour $d = 2$ sont franchement mauvaises, comparées à la solution exacte de Onsager et Yang. Pour $d = 3$, cas que l'on ne sait résoudre à l'heure actuelle que numériquement, elles sont encore très médiocres ([17], p. 111). En dimension infinie, le champ moyen est évidemment exact, puisque chaque spin interagit avec une infinité de voisins et que, de ce fait, les fluctuations sont nulles.

5.3 Notion de paramètre d'ordre

La succession des phases quand on augmente la température peut se comprendre comme le résultat de la compétition entre énergie et entropie dans l'énergie libre $E - TS$. Schématiquement, l'élévation de température favorise l'entropie donc le désordre. De fait, dans la phase paramagnétique, les moments magnétiques sont orientés préférentiellement dans le sens du champ appliqué et l'aimantation moyenne est non-nulle, dans le sens du champ, mais il s'agit seulement d'une moyenne : un instantané révélerait le "chaos moléculaire" des spins et donnerait la vision d'une phase désordonnée ; en champ nul, c'est l'agitation thermique qui, en dépit d'une tendance à l'alignement entre spins dû à leur interaction mutuelle, détruit l'ordre à grande distance et donne une aimantation moyenne nulle. À l'inverse, dans la phase ferromagnétique, même en champ nul, il existe des régions macroscopiques (traditionnellement appelées domaines²⁹) où l'aimantation moyenne est finie et présente un ordre à longue distance.

Pour distinguer quantitativement les deux phases, on est ainsi conduit à définir une grandeur, appelée paramètre d'ordre, qui est nulle dans la phase désordonnée haute température et non-nulle dans la phase ordonnée. Pour la transition ferromagnétique, on peut prendre pour paramètre d'ordre l'aimantation – c'est le choix le plus naturel, et le plus usuel. Pour la transition liquide - gaz, le paramètre d'ordre est la différence $\rho_l - \rho_g$. On a vu dans les théories de champ moyen (van der Waals et Weiss) que le comportement du paramètre d'ordre est, au voisinage de T_C , caractérisé par un seul et même exposant $\beta = 1/2$.

Le plus souvent – mais ce n'est pas vrai pour la transition liquide - gaz – l'apparition d'une valeur non-nulle pour le paramètre d'ordre représente une *brisure de symétrie* : dans la phase paramagnétique, en l'absence de champ, le système est invariant par rotation autour de trois directions de l'espace (toutes les directions sont équivalentes, aucune d'entre elles n'est privilégiée), alors que dans la phase ferromagnétique, l'aimantation d'un domaine, caractérisée par un vecteur, est invariante autour d'un seul axe, celui de l'aimantation spontanée. La brisure de symétrie est un phénomène remarquable : quoique le système possède une symétrie élevée (reflétée par exemple par son Hamiltonien), l'état de plus basse énergie (libre) a une symétrie inférieure. On connaît

²⁸Ce n'est pas le cas dans le traitement de Bethe - Peierls, qui est un traitement de champ moyen raffiné.

²⁹Bien en-dessous de la température de Curie, l'aimantation moyenne est, sauf précaution particulière, très inférieure à la valeur attendue. Ceci résulte du fait que l'échantillon macroscopique possédant une aimantation spontanée est en fait constitué de la juxtaposition de régions *mésoscopiques* – les domaines, de taille typique quelques centièmes de mm – orientés différemment les uns par rapport aux autres. Chacun d'entre eux est apte à préserver un ordre à grande distance à l'échelle atomique, mais suivant une orientation au hasard qui varie d'un domaine à l'autre. Au total, l'aimantation spontanée *macroscopique* s'en trouve réduite de façon importante.

bien d'autres situations où ce phénomène apparaît³⁰. Il peut surprendre qu'une direction privilégiée apparaisse, alors que rien *a priori* ne permet de la choisir. En réalité, il suffit de la plus petite inhomogénéité (défaut de volume ou de surface servant de germe, champ résiduel) pour que le système choisisse de lui-même une direction plutôt qu'une autre. La divergence de la susceptibilité près du point critique rend le système hyper-réactif à la sollicitation la plus infime³¹. Sur un plan théorique, on connaît un scénario expliquant la brisure de symétrie : c'est la brisure d'ergodicité, brièvement décrite plus loin (section 5.4).

En définitive, près du point critique, les transitions liquide – gaz et para – ferro sont très analogues l'une de l'autre. Les fluctuations de densité du fluide, dont la longueur de corrélation diverge et donne lieu à l'opalescence critique, sont à comparer aux fluctuations à toute échelle de la fonction d'auto-corrélation des spins, reliée à la susceptibilité donc à l'aimantation ; la diffusion exaltée de la lumière dans le premier cas est à rapprocher de la diffusion des neutrons dans le second. Dans un cas le paramètre d'ordre est la différence des densités $\rho_l - \rho_g$, dans l'autre, c'est l'aimantation.

Selon la classification de Landau, la transition est dite du second ordre³² si le paramètre d'ordre est continu à la transition (mais peut avoir, on l'a vu, une pente discontinue) ; si au contraire le paramètre d'ordre présente un saut, la transition est dite du premier ordre. Pour les transitions liquide - gaz et para - ferro, les lignes de transition³³ sont des lignes de transition du premier ordre, alors que le point critique C est un point de transition du second ordre. On connaît des exemples où existent d'une part une ligne de transition du premier ordre et d'autre part une ligne de points critiques où la transition est du second ordre (transition antiferromagnétique)³⁴.

La classification à la Landau recouvre en grande partie une classification fondée sur le comportement de la longueur de corrélation ξ des fluctuations, laquelle diverge ou non près du point critique. Physiquement, l'existence de grandes fluctuations près du point critique traduit l'“hésitation” du système entre deux phases de stabilités très voisines. Si ξ diverge, le régime de fluctuations se développe jusqu'au bout et le paramètre d'ordre n'a pas de saut. Dans le cas contraire, ce régime avorte, la transition se produit et, d'une façon générale, le paramètre d'ordre présente un saut. La divergence de ξ traduit la criticalité ; l'absence de saut du paramètre d'ordre est la caractéristique d'une transition du second ordre au sens de Landau. C'est pourquoi, dans la pratique, les transitions de cette espèce sont souvent tout simplement appelées phénomènes critiques.

5.4 Rôle de la limite thermodynamique pour l'apparition d'une transition de phase. Brisure d'ergodicité

Comme cela a déjà été noté (voir le commentaire après l'équation (5.49)), des singularités dans certaines grandeurs thermodynamiques ne peuvent surgir qu'après être passé à la limite thermodynamique ; la raison principale est que, pour N fini, la fonction de partition est une somme finie d'exponentielles et est donc une fonction analytique quelle que soit la température $T > 0$. Il s'agit ici de revenir sur ce point un peu en détails, en raisonnant sur le modèle d'Ising.

Afin d'exhiber les variables importantes pour la discussion en cours, on note $F(T, J, B, N)$ l'énergie libre du réseau d'Ising à N spins et $H(J, B, \{S_i\}, N)$ le Hamiltonien correspondant. Ce Hamiltonien est visiblement

³⁰Pour ne citer que deux exemples : le barreau cylindrique que l'on comprime dans le sens de la hauteur et qui flèche au-delà d'une certaine force et l'anneau libre de se mouvoir sur un cerceau tournant autour d'un diamètre vertical dans le champ de pesanteur (au-delà d'une certaine fréquence ω_C , la position d'équilibre de l'anneau, n'est pas le bas du cerceau ($\theta = 0$) mais un angle fini $\theta_0(\omega) \neq 0$).

³¹*Mutatis mutandis*, il en va de même pour une bille située au sommet d'une bosse symétrique de potentiel et qui part d'un côté ou de l'autre sous l'effet de la moindre brise.

³²on dit parfois “espèce” au lieu de “ordre”.

³³Sur la figure 5.5, M_s a un saut quand, pour $T < T_C$, on passe de $B > 0$ à $B < 0$ (voir aussi la figure 5.6).

³⁴Cette classification ne coïncide pas avec la classification historique d'Ehrenfest, selon laquelle la transition est du $n^{\text{ème}}$ ordre si c'est la $n^{\text{ème}}$ dérivée de l'énergie libre qui présente un saut. Cette classification n'est pas correcte ; elle a été proposée à une époque où l'on ne savait pas que des grandeurs thermodynamiques, comme la chaleur spécifique, pouvaient *diverger* à la transition. On pourrait aussi, pour éviter les confusions concernant le mot unique “ordre” (ordre d'une dérivée ou ordre dans l'espace) employé par Ehrenfest et Landau, classer les transitions en transitions continues et transitions discontinues, selon le comportement du paramètre d'ordre au point critique.

invariant par renversement simultané de tous les spins³⁵ et du champ extérieur³⁶ :

$$H(J, B, \{S_i\}, N) = H(J, -B, \{-S_i\}, N) . \quad (5.97)$$

Pour obtenir la fonction de partition, il faut sommer sur les états ; chaque variable S_i devient une variable muette qui prend des valeurs opposées, de sorte que :

$$Z(T, J, B, N) = Z(T, J, -B, N) \quad (5.98)$$

et, comme l'énergie libre F a évidemment la même symétrie que Z :

$$F(T, J, B, N) = F(T, J, -B, N) . \quad (5.99)$$

La magnétisation moyenne est $M = -\partial F/\partial B \equiv Nm$ (voir (5.54)) ; de (5.99) résulte :

$$M(B) = -M(-B) \quad \Longleftrightarrow \quad m(B) = -m(-B) . \quad (5.100)$$

Tant que N est fini, toutes les fonctions sont des fonctions continues de toutes les variables. Il en résulte que, en $B = 0$, (5.100) entraîne $M(0) = 0$: ainsi, pour un système de taille finie, la magnétisation en champ nul ne peut être que nulle ! Pour un tel système, $M(B)$ est une fonction passant continûment par la valeur zéro en $B = 0$. *A contrario*, l'apparition d'une magnétisation spontanée n'est possible que pour un système infini.

D'une façon générale, l'énergie libre F possède un certain nombre de propriétés analytiques, requises notamment pour satisfaire les conditions de stabilité de l'équilibre ; tant que N est fini, il en va de même pour l'énergie libre par spin $f_N = F/N$. En revanche, rien n'assure – heureusement ! – que toutes ces propriétés sont préservées par la limite thermodynamique : l'existence d'une transition est rendue possible par le fait que $f_\infty \equiv \lim_{N \rightarrow \infty} F/N$ n'a pas forcément les mêmes propriétés d'analyticité que f_N . Il est bien connu que le passage à la limite infinie peut faire surgir des singularités³⁷ : ce n'est pas parce que, à N fini, la limite en champ nul de la magnétisation est nulle qu'elle le sera encore dans la limite $N = \infty$. En définitive, il convient de retenir la non-commutativité des limites $N \rightarrow \infty$ et $B \rightarrow 0$; en particulier, au-dessous de T_C :

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \lim_{B \rightarrow 0} \frac{\partial F}{\partial B} = 0 \quad (5.101)$$

$$\lim_{B \rightarrow 0} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\partial F}{\partial B} \neq 0 . \quad (5.102)$$

C'est cette non-commutativité qui est responsable de l'apparition d'une brisure spontanée de symétrie. En pareil cas, (5.100) devient :

$$m(B = 0+) = -m(B = 0-) . \quad (5.103)$$

Il y a une analogie réelle entre cette dernière relation et celle qui stigmatise les valeurs distinctes d'une même fonction analytique multiforme de part et d'autre d'une coupure dans le plan complexe. En outre, il y a bel et bien brisure de symétrie, au sens où le Hamiltonien possède une symétrie élevée (invariance par renversement des spins), traduite par l'équation (5.97) écrite en champ nul, alors que la valeur moyenne de la magnétisation par spin $m = M/N$:

$$m = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_j \langle S_j \rangle \quad (5.104)$$

est différente de zéro.

Dans la pratique, bien sûr, il n'y a jamais d'infini au sens strict du mathématicien : tout échantillon macroscopique a un nombre faramineux de degrés de liberté, mais ce nombre est fini. L'observation d'une authentique singularité n'est donc jamais possible, en toute rigueur, ni un saut, ni une divergence. Expérimentalement, on peut identifier un saut avec une variation brutale sur un intervalle inférieur à la résolution de l'appareil de mesure ; une divergence se détecte à l'œil et ce qui importe, c'est de vérifier la valeur de l'exposant critique sur

³⁵ Comme les "spins" évoquent des moments magnétiques (proportionnels par le facteur gyromagnétique à des moments cinétiques) – ce qu'ils sont fondamentalement, même s'ils sont représentés par des variables classiques – et que la source élémentaire d'un champ magnétique est une boucle de courant, une telle invariance traduit l'invariance par renversement du temps.

³⁶ Par ailleurs, pour un réseau bi-partite (que l'on peut décorer en deux sous-réseaux équivalents – un réseau carré par exemple), on peut montrer que $F(T, J, B, N) = F(T, -J, B, N)$ ([17], p. 42). Une telle opération est impossible sur un réseau triangulaire, d'où l'origine de la notion de *frustration*. Pour un système frustré de taille infinie, l'état fondamental est infiniment dégénéré.

³⁷ Penser à une somme de Fourier, qui est forcément continue, et la série associée qui, elle, *peut* avoir des discontinuités.

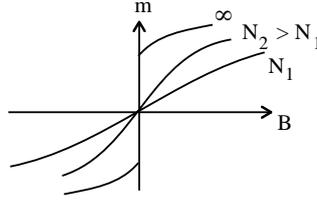


Figure 5.6: Illustration schématique de la variation de la magnétisation par site en fonction du champ appliqué quand la taille du système augmente.

un intervalle dont l'une des bornes se rapproche le plus possible de T_C , étant entendu que si l'on se rapproche "infiniment près" de la température critique – et si l'appareil le permet – on voit alors la pseudo-divergence saturer à une valeur élevée mais évidemment finie.

La brisure de symétrie est un phénomène *a priori* paradoxal. En effet, comme H est invariant dans la symétrie de renversement du temps, il en va de même des probabilités de Boltzmann ; en champ nul :

$$P_N(B = 0, \{S_i\}) = \frac{1}{Z_N} e^{-\beta H(J, B=0, \{S_i\}, N)} . \quad (5.105)$$

Comme le Hamiltonien est invariant, il en va de même de P_N ; la valeur moyenne s'obtient en sommant sur les valeurs opposées des spins. Il en résulte immédiatement que $\langle S_i \rangle = 0 \quad \forall j$.

À nouveau, tout ceci n'est vrai que si N est fini ; dans la limite $N \rightarrow \infty$, la fonction de partition diverge (voir par exemple (5.57) et (5.58), λ_+ étant visiblement plus grand que 1), de sorte que les formules ci-dessus ne sont pas applicables telles qu'elles sont et que le processus de limite doit se faire plus prudemment ; ici, il suffit évidemment de garder un champ magnétique *fini* pendant que la limite thermodynamique est prise, quitte à le faire tendre vers zéro après coup. Ceci étant, considérons les deux configurations extrêmes où les N spins sont tous parallèles entre eux : soit \oplus la configuration où tous les spins sont dans le sens du champ, \ominus celle où ils pointent tous dans le sens contraire. Le rapport des probabilités de ces deux configurations est :

$$\frac{P_{N, \ominus}(B, \{S_i = -1\})}{P_{N, \oplus}(B, \{S_i = +1\})} = \frac{e^{-\beta(+NB\langle S \rangle)}}{e^{-\beta(-NB\langle S \rangle)}} = e^{-2\beta NB\langle S \rangle} . \quad (5.106)$$

Si maintenant on prend la limite thermodynamique, on trouve, tant que le champ B n'est pas nul :

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{P_{N, \ominus}(B, \{S_i = -1\})}{P_{N, \oplus}(B, \{S_i = +1\})} = 0 . \quad (5.107)$$

Ceci montre que, en présence de tout champ *fini*, l'état \ominus est de fait inaccessible au système dans la limite thermodynamique. Le même raisonnement vaut pour tous les couples d'états dont les partenaires se transforment l'un dans l'autre par renversement du temps. En d'autres termes, en présence d'un champ, aussi petit soit-il, la moitié des états devient inaccessible lorsque la limite thermodynamique est prise.

L'émergence d'une région "interdite" de l'espace des phases est un phénomène portant le nom de *brisure d'ergodicité*. L'ergodicité d'un système est son aptitude à passer successivement, au cours du temps, aussi près que l'on veut de tout point de son espace des phases. Cette hypothèse, à la base de la Mécanique Statistique, permet d'identifier les moyennes temporelles, prises sur un intervalle de temps infini, avec les moyennes au sens des ensembles de Gibbs. Dire que l'ergodicité est brisée, c'est affirmer que le système ne peut pénétrer dans certaines régions de son espace des phases. En fin de compte, il revient au même de laisser ouvert tout l'espace des phases avec un champ infinitésimal, ou de prendre d'emblée un champ nul et d'interdire la moitié adéquate de l'espace des phases.

Il est possible de se faire une idée dynamique de la brisure d'ergodicité. En champ nul, pour un système fini au-dessous de la température critique, les deux régions de l'espace de configuration $\pm M$ ont exactement le même poids statistique. Au cours du temps, le système passe d'une magnétisation moyenne positive à une

magnétisation négative ; si ΔF est la différence d'énergie libre entre ces deux configurations, le taux de passage, R , de l'une à l'autre est donné, en ordre de grandeur, par une loi d'Arrhénius :

$$R \sim e^{-\beta\Delta F} . \quad (5.108)$$

ΔF est une énergie de surface et varie donc comme $N^{(d-1)/d}$. En définitive, le temps de vie d'un domaine de magnétisation d'un signe donné, τ , varie comme :

$$\tau \sim e^{N^{(d-1)/d}} \quad (5.109)$$

et augmente donc vertigineusement avec la taille du système. Dans la limite thermodynamique, ce temps est infini et la magnétisation moyenne a le signe imposé par la condition initiale.

Chapitre 6

Théorie de Landau

6.1 Universalité des théories de champ moyen

Au chapitre précédent, deux théories de champ moyen visant à décrire deux systèmes très différents (un fluide et un ferromagnétique) ont finalement produit exactement les mêmes valeurs pour les exposants critiques. Cette identité justifie la terminologie “exposant de champ moyen”, sans référence explicite au problème physique effectivement considéré et révèle une universalité typique des phénomènes critiques, qui doit se retrouver dans les modèles qui les décrivent ; c’est pourquoi on parle, par exemple, de la classe d’universalité d’Ising pour désigner l’ensemble des modèles qui produisent les mêmes exposants critiques que le modèle d’Ising. Il n’est pas difficile de comprendre pourquoi, en fin de compte, la théorie de van der Waals et celle de Weiss doivent produire les mêmes exposants [17].

Considérons d’abord le fluide de van der Waals. Le paramètre d’ordre peut être pris comme étant la différence $\rho_l - \rho_g$, mais comme¹ $\phi_A = -\phi_B$ (au voisinage du point critique – voir chapitre précédent), on peut tout aussi bien prendre ϕ_A ou ϕ_B . Avec les variables réduites :

$$p^* = \frac{P}{P_C} \quad v^* = \frac{V}{V_C} \quad t^* = \frac{T}{T_C} , \quad (6.1)$$

l’équation d’état de van der Waals prend la forme :

$$p^* = \frac{8t^*}{(3v^* - 1)} - \frac{3}{v^{*2}} . \quad (6.2)$$

En posant² :

$$\eta = \frac{V_C}{V} - 1 \equiv \frac{\rho}{\rho_C} - 1 , \quad (6.3)$$

un développement à $|\eta| \ll 1$ montre que (6.2) devient :

$$p^* = 1 + 4t + 6t\eta + \frac{3}{2}\eta^3 + \mathcal{O}(\eta^4, \eta^2t) \quad (t = t^* - 1) . \quad (6.4)$$

Une telle équation d’état peut également être obtenue en postulant qu’il existe une énergie libre $G(T, P, \eta)$, où η est un paramètre *indépendant*, dont le *minimum* donne l’état d’équilibre. Si l’on admet ceci, alors cette énergie libre s’obtient de (6.4) par une simple intégration en η :

$$G(\eta, T, P) = G_0(T, P) + A \left[-(p^* - 1 - 4t)\eta + 3t\eta^2 + \frac{3}{8}\eta^4 \right] \quad (6.5)$$

où A est une constante positive à ajuster ultérieurement sur la base de considérations dimensionnelles. Par construction, le *minimum* de G par rapport à η reconstruit l’équation d’état (6.4).

¹ $\phi = \frac{V - V_C}{V_C}$.

² $\phi = \frac{1}{1+\eta} - 1 \simeq -\eta$

La même démarche peut être suivie pour le ferromagnétique de Weiss. L'équation d'état n'est autre que l'équation d'auto-cohérence :

$$M = \tanh[\beta(B + 2dJM)] = \frac{\tanh(\beta B) + \tanh(2\beta dJM)}{1 - \tanh(\beta B)\tanh(2\beta dJM)} . \quad (6.6)$$

En utilisant $2dJ/k_B T_C = 1$ et en inversant, il vient :

$$\tanh\left(\frac{B}{k_B T}\right) = \frac{M - \tanh(MT_C/T)}{1 + \tanh(MT_C/T)} . \quad (6.7)$$

Posant maintenant $M \equiv \eta$ et toujours $t = (T - T_C)/T_C$, un développement limité de (6.7) pour $B \ll k_B T$, $\eta \ll 1$ et $|t| \ll 1$ donne :

$$\frac{B}{k_B T} = \eta t + \frac{1}{3}\eta^3 + \mathcal{O}(\eta^3 t) . \quad (6.8)$$

À nouveau, en acceptant l'hypothèse de l'existence d'une énergie libre $F(T, B, \eta)$ dont le(s) *minimum* (*minima*) donne(nt) l'état d'équilibre, cette dernière fonction a pour expression :

$$F(\eta, T, V, B) = F_0(T, V) + A' \left[-\frac{B}{k_B T}\eta + \frac{1}{2}t\eta^2 + \frac{1}{12}\eta^4 \right] . \quad (6.9)$$

À des détails près, les deux expressions (6.5) et (6.9) sont identiques – en particulier, elles contiennent le même polynôme en η , aux coefficients près – et c'est d'ailleurs pourquoi les exposants critiques sont très exactement les mêmes dans les deux traitements en champ moyen. Il apparaît ainsi clairement que les équations d'état *au voisinage du point critique* semblent pouvoir être reproduites à l'aide d'une énergie libre *ad hoc* qui est un polynôme du 4^{ème} degré du paramètre d'ordre ; dans un cas comme dans l'autre, le coefficient du terme du 4^{ème} degré est essentiellement une constante, alors que le coefficient du terme en η^2 , proportionnel à $t = (T - T_C)/T_C$, est positif au-dessus de T_C , négatif au-dessous. Ces observations sont à la base de la théorie phénoménologique de Landau, qui les érige en hypothèses.

6.2 Fonctionnelle de Landau

Pour fixer les idées et le langage, raisonnons à propos de la transition para – ferro et, pour introduire la fonctionnelle de Landau, considérons d'abord le cas d'un seul spin³. D'après (6.5) et (6.9), et en adoptant des notations devenues traditionnelles [25], on introduit un polynôme du 4^{ème} degré, $H(\eta)$:

$$H(\eta) = \frac{1}{2!}r_0\eta^2 + \frac{1}{4!}u_0\eta^4 , \quad (6.10)$$

auquel on ajoute un terme $-B\eta$. Ainsi complété, la stationnarité en η reproduit par construction l'équation d'état (6.8) – aux notations près. Dans un cas plus général – sans faire référence à une équation d'état préalablement disponible –, la construction de H passe par l'examen des symétries du système. Ici, la symétrie impose de toute évidence que H ne contient pas de termes impairs en η : en l'absence de champ, il n'y a pas de direction privilégiée et H doit donc être symétrique dans le changement $\eta \rightarrow -\eta$; on pourrait bien sûr, de ce point de vue, considérer un terme en $|\eta|$, mais ce serait imposer d'emblée, et indépendamment de la température, des singularités (rupture de pente, discontinuités, ...) aux grandeurs thermodynamiques, ce que rien ne justifie, bien au contraire : les éventuelles non-analycités sont attendues pour des valeurs ponctuelles de T .

H va jouer le rôle d'une sorte de Hamiltonien effectif, en ce sens qu'il va rentrer dans les fonctions de partition de la même façon qu'un Hamiltonien ordinaire ; cependant, il ne s'agit nullement d'un Hamiltonien au sens de la Mécanique : on va voir, par exemple, que le coefficient r_0 est fonction de la température T . Par ailleurs, toute contribution additive inessentielle est omise, d'un genre comparable à ce qui est noté G_0 ou F_0 dans les équations (6.5) et (6.9). Ainsi la fonction de partition est donnée par :

$$Z = \int_{-\infty}^{+\infty} d\eta e^{-\beta[H(\eta) - B\eta]} . \quad (6.11)$$

³On parle alors de système zéro-dimensionnel.

Toute constante multiplicative a été omise dans Z – on a d’ailleurs déjà laissé tomber les constantes additives de H – ce qui est sans effet sur les moyennes thermodynamiques, toutes n’impliquant que $\ln Z$. Le facteur β est souvent supprimé dans l’exponentielle de Z , ou, si l’on préfère, est absorbé dans la définition du Hamiltonien phénoménologique H ; de toute façon, on vise à étudier le seul *voisinage* du point critique, où la fonction $\beta \equiv 1/(k_B T)$ varie lentement.

Fondamentalement, la fonction Z donnée par (6.11) est bien une somme sur les états, si l’on admet l’hypothèse suivant laquelle chacun d’entre eux est supposé, dans le voisinage de T_C , complètement spécifié par la valeur du paramètre d’ordre η . Pour que l’intégrale soit bien conditionnée, il faut que u_0 dans (6.10) soit positif⁴ ; en revanche, de ce point de vue, le signe de r_0 est sans importance ; r_0 peut être positif ou négatif⁵, et d’ailleurs ce fait joue un rôle crucial comme on va le voir.

L’idée que l’on va suivre maintenant est que la valeur de l’intégrale dans (6.11) est essentiellement donnée par le maximum de l’intégrand, c’est-à-dire (puisque β est positif) par le *minimum* de $H - B\eta$. Si r_0 est positif, il n’y a qu’un seul *minimum* ; si r_0 est négatif, la combinaison $H - B\eta$ présente au contraire deux *minima*, de hauteur différente si $B \neq 0$. Le(s) *minimum*(s) est (sont) défini(s) par :

$$H'(\eta_i) - B = 0 \quad ; \quad (6.12)$$

soit η_0 la valeur de η qui donne le *minimum* absolu de $H - B\eta$. Une approximation très grossière⁶ consiste à écrire que l’intégrale (6.11) est dominée par la valeur de l’intégrand en ce seul *minimum* absolu. En délaissant à nouveau un facteur du genre $\Delta\eta$ sans importance (qui représenterait la largeur de la gaussienne approximante), on obtient ainsi :

$$Z \approx e^{-\beta[H(\eta_0) - B\eta_0]} \quad . \quad (6.13)$$

L’approximation est grossière pour deux raisons ; d’une part la fonction $H - B\eta$ n’est pas particulièrement fine⁷ ; d’autre part, rien ne justifie que l’on oublie la contribution liée à l’autre *minimum* quand il existe ($r_0 < 0$). En continuant sans états d’âme, ceci permet d’obtenir l’énergie libre effective F :

$$F = -k_B T \ln Z \approx H(\eta_0) - B\eta_0 \quad . \quad (6.14)$$

Cette approximation est bien du genre champ moyen : pour calculer Z , on remplace η par sa valeur la plus probable – assimilée à sa valeur “moyenne” – en délaissant toute fluctuation ; dit autrement : l’intégrale donnant Z , (6.11), est approchée par le théorème de la moyenne (et en omettant un facteur du genre $\Delta\eta$). (6.14) montre que, dans cette approximation, l’énergie libre F et le Hamiltonien calculé au minimum coïncident⁸. Maintenant, l’aimantation étant donnée par $\eta = -\partial F/\partial B$, on peut fermer les équations en écrivant :

$$\eta_0 = -H'(\eta_0) \frac{\partial \eta_0}{\partial B} + \eta_0 + B \frac{\partial \eta_0}{\partial B} \quad \iff \quad B = H'(\eta_0) \quad , \quad (6.15)$$

soit :

$$B = r_0 \eta_0 + \frac{1}{3!} u_0 \eta_0^3 \quad . \quad (6.16)$$

La comparaison avec (6.8) montre que ces deux équations sont identiques si l’on prend pour r_0 une fonction linéaire de l’écart $T - T_C$, ce que l’on écrit :

$$r_0 = \bar{r}_0 (T - T_C) \quad (\bar{r}_0 > 0) \quad . \quad (6.17)$$

Avec ce choix, (6.16) est une équation d’état susceptible de décrire une transition du second ordre au sens de Landau (pas de saut du paramètre d’ordre) se produisant à la température T_C .

Soit maintenant un réseau de N spins, de pas a et de dimension physique d ; chaque site est repéré par l’indice j . La généralisation des idées précédentes consiste d’abord à introduire une *fonction*, η , prenant

⁴Ceci est la raison avancée usuellement. En réalité, elle berce un peu d’illusions et doit être étayée : on sait parfaitement prolonger analytiquement une intégrale du genre $\int_0^{+\infty} d\phi \exp[-a\phi^2 - g\phi^4] \equiv F(g)$ pour les valeurs non-positives de g . C’est d’ailleurs une façon *ad hoc* d’introduire une partie imaginaire dans une énergie libre afin d’obtenir la durée de vie d’un état métastable : on peut en effet montrer que la fonction F ainsi définie possède une coupure sur le demi-axe \mathbb{R}_- ; la durée de vie est précisément $\Im F(-|g| + i0)$. En définitive, c’est ici la nécessité pour la fonction de partition Z d’être à valeurs réelles qui impose à u_0 d’être positif.

⁵On peut s’en douter : d’après (6.5) et (6.9) le signe de r_0 est aussi celui de $T - T_C$.

⁶c’est typiquement une approximation gaussienne.

⁷et donc il est pour le moins excessif de la considérer comme une fonction de Dirac, ou même comme un précurseur de celle-ci.

⁸Comme on a omis des facteurs dans Z , F et H diffèrent en fait par une constante additive F_0 .

différentes valeurs aux différents sites, notées $\eta_j \equiv \eta(\vec{r}_j)$. Cette fonction, qui va jouer le rôle du paramètre d'ordre, représente la magnétisation dans le modèle d'Ising. Comme la variation dans l'espace de cette magnétisation a un coût énergétique (retourner des spins coûte de l'énergie), on doit représenter celui-ci en introduisant dans le "Hamiltonien" un terme de raideur ; le plus simple est du genre $(1/a^2) [\eta(\vec{r}_i) - \eta(\vec{r}_j)]^2$ (i et j premiers voisins), gradient discret que l'on peut aussi noter $|\vec{\nabla}\eta|^2$. Le double produit venant du développement du carré produit bien une interaction *à la* Ising ; les termes carrés qui apparaissent également sont inessentiels, puisque $S_i^2 = 1$. D'une façon ou d'une autre, on en vient ainsi à poser l'expression suivante pour un Hamiltonien phénoménologique, dit de Landau :

$$H[\eta] = a^d \sum_{j=1}^N \frac{c}{2} |\vec{\nabla}\eta_j|^2 + \frac{1}{2} r_0(T) \eta_j^2 + \frac{1}{4!} u_0 \eta_j^4 . \quad (6.18)$$

c est la "constante de raideur", évidemment positive ($[c] = \text{énergie} \times \text{L}^{2-d}$, $[r_0] = [u_0] = \text{énergie} \times \text{L}^{-d}$). Le facteur a^d est introduit traditionnellement afin d'exhiber une *densité* hamiltonienne \mathcal{H} . La notation $H[\eta]$ est habituelle pour désigner une *fonctionnelle* : H dépend de toutes les valeurs η_j prises par la fonction $\eta(\vec{r})$ aux différents points \vec{r}_j .

Ceci étant posé, la fonction de partition, débarrassée de l'inessentiel, prend la forme suivante :

$$Z = \int \prod_{j=1}^N d\eta_j \exp\left\{-\beta a^d \sum_j \left[\frac{c}{2} |\vec{\nabla}\eta_j|^2 + \frac{1}{2} r_0(T) \eta_j^2 + \frac{1}{4!} u_0 \eta_j^4\right]\right\} . \quad (6.19)$$

Les différentes valeurs des η_j sont indépendantes : c'est bien le *champ* $\eta(\vec{r})$ que l'on laisse flotter. En présence d'un champ magnétique variable prenant la valeur B_j au site j , la généralisation de (6.11) au cas d'un grand nombre de spins est donc :

$$Z = \int \prod_{j=1}^N d\eta_j e^{-\beta H[\eta] + \beta \sum_{j=1}^N B_j \eta_j} , \quad (6.20)$$

avec $H[\eta]$ donné par (6.18).

Il suffit maintenant de reprendre l'idée suivant laquelle la fonction de partition (6.20) est dominée par le maximum de l'intégrand, survenant pour le *minimum* de l'argument de l'exponentielle, $H[\eta] - \sum_{j=1}^N B_j \eta_j$. L'intégrale multiple se factorise en N intégrales, les variables η_j étant indépendantes. Le calcul est analogue à celui qui a conduit de (6.13) à 6.15) et donne :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \eta_j}\right)_{\eta_j=\eta_{j0}} - B_j = 0 \iff B_j = \left(\frac{\partial H}{\partial \eta_j}\right)_{\eta_j=\eta_{j0}} . \quad (6.21)$$

Ceci détermine les valeurs $\{\eta_{j0}\}$, qui coïncident avec l'aimantation moyenne locale au site j . Si le champ est uniforme, $B_j = B$, il en va de même⁹ pour les η_{j0} ($\eta_{j0} = \eta_0$). Dans ce cas, et avec cette approximation, l'intégrale (6.19) est la puissance $N^{\text{ème}}$ d'une unique intégrale, ce qui, par le logarithme, assure que F est une fonction extensive ; l'énergie libre effective est alors (comparer avec (6.14)) :

$$F = -k_B T \ln Z = N[H(\eta_0) - B\eta_0] . \quad (6.22)$$

On peut noter au passage que l'existence de tout *minimum* secondaire ne pose maintenant plus aucun problème : le rapport entre la contribution correspondante et celle venant du *minimum* absolu, conduisant à l'expression simple (6.22), est maintenant exponentiellement petit – du genre e^{-CN} où C est une constante positive. Ceci est évidemment à rapprocher de la brisure de symétrie, elle-même résultant de la non-commutativité des deux limites $N \rightarrow \infty$ et $B \rightarrow 0$ (brisure d'ergodicité). On note également que η_0 a le même signe que B . Enfin, comme l'énergie libre F , dans l'approximation de Landau, est simplement égale à la valeur du "Hamiltonien" (6.18) (à une constante additive près, $F_0(T)$) pour $\eta = \eta_0$, on commet souvent l'abus de langage consistant à appeler H "énergie libre" de Landau et l'on écrit :

$$F[\eta] = F_0(T) + a^d \sum_j \frac{c}{2} |\vec{\nabla}\eta_j|^2 + \frac{1}{2} r_0(T) \eta_j^2 + \frac{1}{4!} u_0 \eta_j^4 . \quad (6.23)$$

⁹Plus précisément : si B est homogène, il existe une solution homogène du genre $\eta_{j0} = \eta_0$. En réalité, tout dépend des conditions aux limites – voir par exemple la section 6.5 – imposées au système. Il est d'avance plausible que pour des conditions aux limites autorisant une solution uniforme, les autres éventuelles solutions donneront une énergie libre supérieure en raison du terme de raideur puisque toute déformation par rapport à la situation uniforme coûte de l'énergie.

En raccourci : on identifie H à l'énergie libre¹⁰, et on définit l'état d'équilibre comme celui caractérisé par la fonction η donnant à l'énergie libre son *minimum* absolu. D'ores et déjà, il convient de remarquer que cette assimilation entre énergie libre et énergie revient, fondamentalement, à négliger les fluctuations.

Le plus souvent, la notation discrète (sur réseau) n'est pas agréable techniquement et on préfère travailler avec une version continue. En ce qui concerne les phénomènes critiques, il est tout à fait licite de passer dans le *continuum* ; tout montre en effet que la description du voisinage d'un point critique ne dépend pas de détails microscopiques représentant ce qui se passe à l'échelle atomique¹¹ (sur une distance $\sim a$). Ainsi s'introduit naturellement le Hamiltonien suivant, dit de Landau – Ginzburg, sous la forme d'une intégrale portant sur la fonction $\eta(\vec{r})$:

$$H[\eta] = \int d^d r \left[\frac{c}{2} |\vec{\nabla} \eta|^2 + \frac{1}{2} r_0(T) \eta^2 + \frac{1}{4!} u_0 \eta^4 \right], \quad (6.24)$$

qui n'est rien d'autre que la “continuation” intuitive de (6.18). En champ non-nul, on écrit :

$$H[\eta] = \int d^d r \left[\frac{c}{2} |\vec{\nabla} \eta|^2 + \frac{1}{2} r_0(T) \eta^2 + \frac{1}{4!} u_0 \eta^4 - B(\vec{r}) \eta \right], \quad (6.25)$$

Commettant à nouveau l'abus de langage précisé ci-dessus, on dit que l'énergie libre de Landau est :

$$F[\eta] = F_0(T) + \int d^d r \left[\frac{c}{2} |\vec{\nabla} \eta|^2 + \frac{1}{2} r_0(T) \eta^2 + \frac{1}{4!} u_0 \eta^4 \right]. \quad (6.26)$$

En fait, dans ces dernières expressions, la fonction $\eta(\vec{r})$ (sans dimension) doit être considérée comme la moyenne¹² de la magnétisation sur un domaine grand à l'échelle atomique, mais petit par rapport à toute autre distance pertinente physiquement, comme par exemple la longueur de corrélation ξ : $\eta(\vec{r})$ est ainsi une moyenne à gros grain¹³. Bien évidemment, l'usage ultérieur éventuel de la transformation de Fourier, introduisant un vecteur d'onde \vec{k} , repose sur la convention implicite que le module de ce dernier est borné supérieurement par un *cut-off* $k_c \sim 1/a$, dont l'origine physique est indiscutable, et que l'on peut réintroduire après coup en cas de difficulté technique (divergence, par exemple) ; avec ceci à l'esprit, on est toujours en mesure de soigner toute pathologie que la description continue aurait artificiellement introduite¹⁴.

Une fois acceptée l'idée suivant laquelle, jusqu'à une certaine échelle, on peut décrire la magnétisation comme un paramètre d'ordre continu, l'écriture de la fonction de partition résulte du fait qu'il faut sommer sur toutes les configurations possibles, c'est-à-dire finalement sur toutes les fonctions $\eta(\vec{r})$ possibles (compte tenu des conditions aux limites imposées au système)¹⁵. Cette somme sur un espace de fonctions s'appelle intégrale fonctionnelle et a été popularisée par Feynman (voir par exemple [26]) dans sa reformulation de la Mécanique Quantique. Même sans vouloir rentrer dans les détails techniques de la définition précise d'une telle intégrale, on peut cependant se convaincre que la fonction de partition, en présence d'un champ B , puisse être écrite comme suit :

$$Z = \int \mathcal{D} \eta \exp \left[-\beta \int d^d r \left(\frac{c}{2} |\vec{\nabla} \eta|^2 + \frac{1}{2} r_0(T) \eta^2 + \frac{1}{4!} u_0 \eta^4 - B \eta \right) \right] \quad (6.27)$$

où il convient, en effet, de définir convenablement l'intégration notée $\int \mathcal{D}$, limite de l'intégration discrète multiple (6.19) dans la description continue.

En tout état de cause, il faut retenir l'idée majeure de la théorie de Landau ; finalement, dans cette théorie, l'énergie libre phénoménologique est obtenue en négligeant les *fluctuations*¹⁶ thermiques du champ $\eta(\vec{r})$; de ce fait, la fonction de partition est calculée en approximant la sommation donnant Z en ne retenant que la fonction η minimisant $H[\eta]$. La description continue étant adoptée, il s'agit bien d'une minimisation fonctionnelle, conduisant à une équation de Euler – Lagrange pour le paramètre d'ordre.

¹⁰On parle alors d'“énergie libre de Landau”, considérée comme une fonctionnelle du paramètre d'ordre.

¹¹Voir toutefois la discussion de Goldenfeld [17], ch. 7.

¹²tout simplement arithmétique.

¹³En anglais : *coarse-grained*. Ce type d'opération est ultra-courante en Physique, où on a souvent recours à une description continue (hydrodynamique, électrostatique, etc.), alors que, fondamentalement, tout est “atomisé”. La seule question à se poser lors de l'introduction de l'espace continu est celle de l'échelle de distance minimale (résolution spatiale) à laquelle on entend observer le système (une telle question se pose déjà pour le plus élémentaire problème de Mécanique classique, vis-à-vis du temps...).

¹⁴Il n'en va pas de même en Théorie des Champs, où le traitement des divergences est un problème en soi (renormalisation).

¹⁵C'est bien pourquoi il s'agit de variation *fonctionnelle*.

¹⁶Tout comme la Mécanique quantique néglige les fluctuations quantiques, ce qui saute aux yeux dans la formulation de Feynman.

Il est facile d'obtenir cette équation ; pour ceci, on repart de l'expression du Hamiltonien (6.25), qui est une fonctionnelle du genre :

$$H[\eta] = \int d^d r \mathcal{H}(\eta, \vec{\nabla} \eta) . \quad (6.28)$$

Le principe variationnel présuppose la donnée de conditions aux limites¹⁷. En faisant ici la variation $\eta(\vec{r}) \rightarrow \eta(\vec{r}) + \delta\eta(\vec{r})$ avec la condition aux limites $\delta\eta(\pm\infty) = 0$, on trouve facilement¹⁸ que $\eta(\vec{r})$ satisfait :

$$-c \Delta \eta + r_0(T) \eta + \frac{1}{6} u_0 \eta^3 = B(\vec{r}) , \quad (6.29)$$

où Δ désigne le Laplacien. Les solutions de cette équation donnent les *extrema* de la fonctionnelle (6.28).

En présence d'un champ constant, l'équation (6.29) a évidemment des solutions constantes dans l'espace¹⁹, données par :

$$r_0(T) \eta + \frac{1}{6} u_0 \eta^3 = B . \quad (6.30)$$

En champ nul et pour un système homogène, la solution est :

$$\eta = 0 \quad \text{ou} \quad \eta^2 = -6 \frac{r_0(T)}{u_0} . \quad (6.31)$$

Par (6.17), il convient de distinguer les deux cas :

$$T > T_C : \eta = 0 ; \quad T < T_C : \eta = 0 \quad \text{ou} \quad \eta^2 = 6 \frac{|r_0|}{u_0} \equiv \eta_0^2 . \quad (6.32)$$

Dans ce dernier cas, compte tenu de la forme de $H[\eta]$, c'est évidemment la solution à η non-nul qui donne le *minimum* d'énergie libre. Les deux valeurs possibles $\pm[6|r_0|/u_0]^{1/2}$ sont symétriques et décrivent la brisure spontanée de symétrie. En vertu de la dépendance en température choisie pour r_0 , (6.17), on obtient immédiatement $\eta_0 \sim (T_C - T)^{1/2}$, soit $\beta = 1/2$ pour l'exposant critique du paramètre d'ordre.

En champ non-nul, il faut résoudre l'équation (6.30) ; dans la limite $B \rightarrow 0$, on trouve :

$$T > T_C : \eta \simeq \frac{B}{r_0} ; \quad T < T_C : \eta \simeq \eta_0 + \frac{B}{2|r_0|} , \quad (6.33)$$

d'où l'on déduit l'exposant critique de la susceptibilité :

$$\chi(T \simeq T_C) \sim |T - T_C|^{-1} \iff \gamma = \gamma' = 1 . \quad (6.34)$$

Par ailleurs, à $T = T_C$, r_0 s'annule par construction ; il reste $u_0 \eta^3/6 = B$, soit :

$$\eta(B, T_C) \sim B^{1/3} \iff B \sim \eta(B, T_C)^3 \iff \delta = 3 . \quad (6.35)$$

Enfin, la théorie de Landau donne, comme tout champ moyen, un saut de chaleur spécifique en T_C . Au-dessus de T_C , d'après (6.26), la valeur de l'énergie libre effective se réduit à la seule contribution venant de $F_0(T)$, puisque le paramètre d'ordre est nul ; il en résulte :

$$T > T_C : C = -T \frac{\partial^2}{\partial T^2} F_0(T) . \quad (6.36)$$

Au contraire, pour $T < T_C$, on a, compte tenu de (6.32) :

$$\begin{aligned} T < T_C : C &= -T \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left[F_0(T) + \int d^d r \left(\frac{1}{2} r_0(T) \eta_0^2 + \frac{1}{4!} u_0 \eta_0^4 \right) \right] \\ &= -T \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left[F_0(T) - \int d^d r \frac{3 r_0^2}{2 u_0} \right] , \end{aligned} \quad (6.37)$$

d'où, par (6.17), le saut de chaleur spécifique par unité de volume :

$$C(T_C - 0) - C(T_C + 0) = T_C \left[\frac{\partial^2}{\partial T^2} \frac{3 r_0^2}{2 u_0} \right] = 3 \frac{\bar{r}_0^2}{u_0} . \quad (6.38)$$

¹⁷Par exemple : pour les obtenir équations de Lagrange, on fait une variation de la trajectoire à extrémités fixées.

¹⁸Il suffit de faire une intégration par parties.

¹⁹L'affirmation est vraie, mais elle laisse de côté presque toutes les solutions de (6.29). En outre, la résolution qui suit ne fait pas (apparemment) appel aux conditions aux limites, pourtant requises pour la résolution effective complète du problème ; en réalité, on sous-entend que les conditions imposées aux bornes correspondent à la valeur de la solution constante obtenue peu après, sinon le problème n'aurait pas de solution ! Par ailleurs, la discussion concernant la possibilité de solutions variables (système inhomogène) – même en champ constant (voire nul) – est donnée dans la section 6.5 à propos de deux exemples simples.

6.3 Fluctuations d'équilibre du paramètre d'ordre

Tout ce qui précède repose sur l'approximation de Landau, où l'on ne retient que l'hégémonie du *minimum* de $H[\eta]$ à la fonction de partition, donc à l'énergie libre. Aller au-delà, c'est se poser la question des fluctuations, dont l'analyse est rendue possible par les relations de fluctuation – dissipation, écrites dans le contexte de la théorie phénoménologique en cours [27]. En présence d'un champ variable dans l'espace, $B(\vec{r})$, le Hamiltonien complet de Landau - Guinzburg est donné par (6.25) ; la valeur moyenne de η se calcule par une opération du genre :

$$\langle \eta \rangle = \frac{\text{Tr} \eta(\vec{r}) e^{-\beta H}}{\text{Tr} e^{-\beta H}} \quad (6.39)$$

où Tr désigne précisément l'intégrale fonctionnelle (6.27) et où H est donné en (6.25). Quand $B(\vec{r})$ varie de $\delta B(\vec{r})$, H varie de :

$$\delta H = - \int d^3 r' \eta(\vec{r}') \delta B(\vec{r}') . \quad (6.40)$$

Un calcul analogue à celui qui a été fait pour la réponse linéaire permet maintenant d'obtenir la variation correspondante de $\langle \eta \rangle$ et de l'exprimer à l'aide de la fonction d'autocorrélation d'équilibre. Le numérateur de (6.39) est :

$$\text{Tr} [\eta(\vec{r}) e^{-\beta H} (1 - \beta \delta H + \dots)] = Z \langle \eta(\vec{r}) \rangle - \beta Z \langle \eta(\vec{r}) \delta H \rangle + \dots . \quad (6.41)$$

Le dénominateur de (6.39) s'obtient en remplaçant $\eta(\vec{r})$ par 1 dans (6.41) :

$$\text{Tr} [e^{-\beta H} (1 - \beta \delta H + \dots)] = Z - \beta Z \langle \delta H \rangle + \dots . \quad (6.42)$$

Au même ordre, le rapport N/D est :

$$\frac{N}{D} = \langle \eta(\vec{r}) \rangle - \beta (\langle \eta(\vec{r}) \delta H \rangle - \langle \eta(\vec{r}) \rangle \langle \delta H \rangle) + \dots \equiv \langle \eta(\vec{r}) \rangle + \delta \langle \eta \rangle(\vec{r}) . \quad (6.43)$$

Compte tenu de (6.40), il vient finalement :

$$\delta \langle \eta \rangle(\vec{r}) = \beta \int d^d r' [\langle \eta(\vec{r}) \eta(\vec{r}') \rangle - \langle \eta(\vec{r}) \rangle \langle \eta(\vec{r}') \rangle] \delta B(\vec{r}') \equiv \beta \int d^d r' G(\vec{r}, \vec{r}') \delta B(\vec{r}') . \quad (6.44)$$

D'après (6.27), BL^d est une énergie, η étant sans dimension – par voie de conséquence, il en va de même pour G . (6.44) montre à nouveau le lien entre réponse (linéaire) à un petit champ et fluctuations moyennes d'équilibre. Formellement, on peut aussi écrire :

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = k_B T \frac{\delta}{\delta (\delta B(\vec{r}'))} \delta \langle \eta \rangle(\vec{r}) . \quad (6.45)$$

D'un autre côté, dans l'optique de Landau, η et $\langle \eta \rangle$ coïncident (assimilation de la valeur moyenne avec la valeur la plus probable). $\langle \eta \rangle$ est donc donné par l'équation (6.29), réécrite pour mémoire :

$$-c \Delta \langle \eta \rangle + r_0(T) \langle \eta \rangle + \frac{u_0}{6} \langle \eta \rangle^3 = B(\vec{r}) . \quad (6.46)$$

En faisant la variation δB , on en déduit que :

$$\left[-c \Delta + r_0(T) + \frac{u_0}{2} \langle \eta \rangle^2 \right] \delta \langle \eta \rangle(\vec{r}) = \delta B(\vec{r}) . \quad (6.47)$$

En reportant dans cette équation l'expression (6.44) de $\delta \langle \eta \rangle$, on obtient :

$$\int d^d r' \left\{ \beta \left[-c \Delta + r_0(T) + \frac{u_0}{2} \langle \eta \rangle^2 \right] G(\vec{r}, \vec{r}') \right\} \delta B(\vec{r}') = \delta B(\vec{r}) . \quad (6.48)$$

Par identification, on en déduit que le facteur de $\delta B(\vec{r}')$ dans l'intégrale est proportionnel à la fonction de Dirac $\delta(\vec{r} - \vec{r}')$. L'équation différentielle²⁰ satisfaite par la fonction de corrélation $G(\vec{r}, \vec{r}')$ est donc :

$$\left[-c \Delta + r_0(T) + \frac{u_0}{2} \langle \eta \rangle^2 \right] G(\vec{r}, \vec{r}') = k_B T \delta(\vec{r} - \vec{r}') . \quad (6.49)$$

²⁰Pour des détails sur la résolution de cette équation, voir [17], p. 160.

Pour un système macroscopique, G ne dépend que de la différence $\vec{r} - \vec{r}'$. Dans ces conditions, (6.49) se résout facilement par transformation de Fourier ; en posant :

$$G_{\text{F}}(\vec{k}) = \int d^d r e^{i\vec{k}\vec{r}} G(\vec{r}) , \quad (6.50)$$

on trouve :

$$G_{\text{F}}(\vec{k}) = \frac{k_{\text{B}}T}{c} \frac{1}{k^2 + \xi^{-2}} , \quad \xi^{-2} = \frac{1}{c} \left[r_0(T) + \frac{1}{2} u_0 \langle \eta \rangle^2 \right] . \quad (6.51)$$

L'inversion de Fourier donne les résultats suivants^{21, 22} :

$$d = 3 : \quad G(r) = \frac{k_{\text{B}}T}{4\pi c} \frac{1}{r} e^{-r/\xi} , \quad (6.52)$$

$$d = 2 : \quad G(r) = \frac{k_{\text{B}}T}{2\pi c} \mathbf{K}_0(r/\xi) , \quad (6.53)$$

$$d = 1 : \quad G(x) = \frac{k_{\text{B}}T}{2c} \xi e^{-|x|/\xi} . \quad (6.54)$$

Dans ces équations, $\xi^2 = c/r_0$ si $T > T_C$, $\xi^2 = -c/(2r_0)$ si $T < T_C$; en vertu de (6.17), ceci donne $\nu = 1/2$ pour l'exposant critique de la longueur de corrélation ξ . La divergence de la fonction de corrélation en $r = 0$ pour $d = 3$ (6.52) est artificielle : il ne faut pas oublier que le formalisme est développé sur la base d'un *coarse-graining* ; il existe donc une longueur de coupure inférieure (typiquement le pas a du réseau) qui ôte tout sens physique à la limite $r \rightarrow 0$.

D'une façon générale, en dimension d , la fonction de corrélation est donnée par :

$$G(\vec{r}) = \frac{k_{\text{B}}T}{c} (2\pi)^{-d} \int d^d k \frac{e^{-i\vec{k}\vec{r}}}{k^2 + \xi^{-2}} . \quad (6.55)$$

Au point critique $\xi = +\infty$ et on a simplement :

$$G_{\text{cr}}(\vec{r}) = \frac{k_{\text{B}}T}{c} (2\pi)^{-d} \int d^d k \frac{e^{-i\vec{k}\vec{r}}}{k^2} = \frac{k_{\text{B}}T}{c} (2\pi)^{-d} \int_0^{+\infty} k^{d-3} dk \Omega_d(kr) , \quad (6.56)$$

où $\Omega_d(kr)$ est une fonction de kr seul, venant de l'intégration sur les angles²³. En posant $kr = x$, on obtient finalement :

$$G_{\text{cr}}(\vec{r}) = \frac{k_{\text{B}}T}{c} (2\pi)^{-d} r^{-(d-2)} \int_0^{+\infty} x^{d-3} dx \Omega_d(x) . \quad (6.57)$$

Ceci montre que, au point critique et en dimension²⁴ $d > 2$, la fonction de corrélation décroît suivant une loi puissance :

$$G_{\text{cr}}(\vec{r}) \sim r^{-(d-2)} , \quad (6.58)$$

d'autant plus vite que la dimensionnalité est élevée. Pour $d = 3$, la fonction de corrélation au point critique décroît comme $1/r$ et n'est visiblement pas intégrable. En revanche, dès que d est strictement supérieur à 3, l'intégrale de G au point critique est finie. Ceci signifie que, en dépit de la divergence de ξ , la fonction de corrélation, quoiqu'ayant une décroissance en loi-puissance, tend vers zéro suffisamment vite pour être intégrable. Par ailleurs, on note que pour $d = 1, 2$, G n'est plus définie si $T = T_C$: elle est infinie $\forall r$, voir (6.53) et (6.54). Plus explicitement, selon (6.56), on a :

$$G_{\text{cr}, d=1}(x) = \frac{k_{\text{B}}T}{2\pi c} \int_0^{+\infty} dk \frac{e^{-ikx}}{k^2} , \quad G_{\text{cr}, d=2}(\vec{r}) = \frac{k_{\text{B}}T}{2\pi c} \int_0^{+\infty} \frac{dk}{k} \int_0^\pi \sin \theta d\theta e^{-ikr \cos \theta} . \quad (6.59)$$

Pour $d = 1$, l'intégrale est manifestement divergente (l'intégrand est $\sim k^{-2}$ à l'origine²⁵). Pour $d = 2$: l'intégrale interne angulaire²⁶ produit un facteur $(\sin kr)/(kr)$, qui redonne un intégrand en k^{-2} à l'origine : au total, on a un comportement en C/r avec C infini, ce qui laisse soupçonner une décroissance infiniment plus lente que r^{-1} , du genre $1/\ln r$. Dans ces deux cas, la théorie doit être convenablement régularisée, notamment en introduisant un *cut-off* aux petites distances. Il n'est pas surprenant que le traitement des fluctuations soit de plus en plus délicat au fur et à mesure que la dimensionnalité diminue.

²¹ \mathbf{K}_0 est une fonction de Bessel modifiée.

²² c ayant la dimension énergie $\times L^{2-d}$, G est bien dans tous les cas sans dimension.

²³Pour $kr = 0$, Ω_d est la surface de la sphère de rayon unité dans \mathbb{R}^d .

²⁴Il faut que l'intégrale résiduelle contenant Ω_d existe ; Ω_d joue le rôle d'une fonction de coupure si $|x| \gg 1$. En revanche, comme $\Omega_d(0)$ est fini, il est certain que l'intégrale ne converge à l'origine que si $d - 3 > -1$, soit $d > 2$.

²⁵C'est pourquoi on parle de divergence *infra-rouge*.

²⁶L'intégration sur l'angle azimutal a fourni un facteur 2π .

6.4 Critère de Landau – Ginzburg

La validité de l'approximation de Landau peut être jaugée par la condition :

$$G(r \sim \xi) \ll \langle \eta \rangle^2 \equiv \eta_0^2 , \quad (6.60)$$

exprimant que l'ordre de grandeur de la fonction de corrélation – qui mesure les fluctuations –, calculée à une valeur typique, est très petit devant le carré de la valeur moyenne ; ceci est bien la façon la plus naturelle de traduire la non-pertinence des fluctuations. En se plaçant dans le cas tridimensionnel, il est facile d'explicitier (6.60) à l'aide des grandeurs physiques trouvées antérieurement et compte tenu de (6.52). En posant $\xi_0 = \xi(T = 0)$ soit $\xi_0 = [c/(2\bar{r}_0 T_C)]^{1/2}$, on trouve que la condition (6.60) est équivalente à :

$$\frac{t^{1/2}}{1+t} \gg \frac{1}{16\pi e (\Delta C/k_B) \xi_0^3} \quad (d = 3) , \quad (6.61)$$

où ΔC est le saut de chaleur spécifique par unité de volume, donné en (6.38). Les divers facteurs numériques sont inessentiels ; le point important est de remarquer que l'approximation de Landau est, à $d = 3$, non-valide au voisinage du point critique – où t devient aussi petit que l'on veut –, l'extension précise de la région d'invalidité dépendant du système physique considéré. D'ailleurs, plus généralement, la largeur de la région critique où la théorie de Landau ne fonctionne plus dépend de la dimensionnalité du système ; en règle générale, la zone d'invalidité est d'autant plus grande que d est faible, ce qui n'est pas physiquement surprenant.

L'importance de la dimensionnalité peut aussi se voir comme suit. La fonction de corrélation est donnée par (6.55). Après avoir effectué l'intégration sur les angles, on obtient :

$$G(r) = \frac{k_B T}{c} (2\pi)^{-d} \int_0^{+\infty} dk \frac{k^{d-1}}{k^2 + \xi^{-2}} \Omega_d(kr) . \quad (6.62)$$

Posant maintenant $k = x/\xi$, in vient :

$$G(r) = \frac{k_B T}{c} (2\pi)^{-d} \xi^{2-d} \int_0^{+\infty} dx \frac{x^{d-1}}{x^2 + 1} \Omega_d(x\xi/r) \equiv \frac{k_B T}{c} \xi^{2-d} I_d(r/\xi) , \quad (6.63)$$

où I_d est une intégrale sans malice. Ecrivant à nouveau $G(r \sim \xi) \ll \eta_0^2$, on peut, d'après (6.60), mettre le critère de Landau – Ginzburg sous la forme :

$$C^{\text{ste}} (1+t) \left(\frac{\xi}{\xi_0} \right)^{4-d} \ll 1 . \quad (6.64)$$

Quand $t \rightarrow 0$, la longueur de corrélation ξ diverge. L'écriture précédente montre que le critère de Landau – Ginzburg reste satisfait si $d > 4$, appelée dimension critique supérieure ; dans ces conditions, la théorie de Landau est applicable sans restrictions et fournit les valeurs correctes des exposants critiques. On retrouve *in fine* la validité d'une théorie de champ moyen sous réserve que la dimensionnalité soit assez élevée²⁷.

6.5 Systèmes inhomogènes

Dans la section précédente, seules les solutions constantes, $\eta(\vec{r}) = \eta_0$, ont été considérées, le champ externe étant d'ailleurs supposé uniforme et le système d'extension infinie. En réalité, même en champ nul, l'équation de Euler – Lagrange (6.29) peut avoir des solutions variables dans l'espace ; ceci dépend naturellement des conditions aux limites imposées au système. Toutefois, en raison du terme de raideur et de son coût énergétique, on peut se douter que si l'on impose la même valeur pour la magnétisation aux deux bouts du système, la solution constante de $-\infty$ à $+\infty$ est celle qui donne la plus faible énergie libre ; toutes les autres solutions contiennent un nombre pair de montées et de descentes et donnent une énergie libre plus élevée. Si au contraire on impose des valeurs différentes sur les bords (par exemple $+\eta_0$ d'un côté, $-\eta_0$ de l'autre), il existe des solutions contenant un nombre impair de régions où $\eta(\vec{r})$ varie sensiblement²⁸.

Dans ce qui suit, on discute le cas d'un film mince et l'existence possible de parois (frontières entre deux domaines, un domaine étant par définition une région où le paramètre d'ordre est quasi constant).

²⁷ Ceci ne signifie évidemment pas que toute théorie de champ moyen rencontrée en Physique est vraie à $d > 4$. . .

²⁸ En Théorie des Champs, on appelle souvent *kink* une montée graduelle localisée de η , *antikink* la descente analogue.

6.5.1 Abaissement de la température critique pour un film mince

Soit un film mince d'épaisseur L dans la direction x et infini dans les deux directions perpendiculaires. Après intégration suivant y et z , le Hamiltonien s'écrit :

$$H[\eta] = \int_0^L dx \left[\frac{c}{2} \left(\frac{d\eta}{dx} \right)^2 + \frac{1}{2} r_0(T) \eta^2(x) + \frac{1}{4!} u_0 \eta^4(x) \right] . \quad (6.65)$$

L'équation pour la fonction $\eta(x)$ s'obtient en faisant une petite variation avec les conditions aux limites $\delta\eta(0) = \delta\eta(L) = 0$ (pas de discontinuité du paramètre d'ordre, qui est nul à l'extérieur du film). Après une intégration par parties, on trouve ainsi :

$$c \frac{d^2\eta}{dx^2} - r_0(T) \eta - \frac{1}{6} u_0 \eta^3 = 0 . \quad (6.66)$$

Cette équation possède une intégrale première (multiplier par η) :

$$c \left(\frac{d\eta}{dx} \right)^2 - r_0(T) \eta^2 - \frac{1}{12} u_0 \eta^4 = A . \quad (6.67)$$

A est une constante d'intégration, qui est positive ; en effet, en admettant pour des raisons physiques que le paramètre d'ordre est continu, il est nul aux bornes $x = 0, L$ puisqu'il est nul à l'extérieur du film. Dès lors, on a $A = c\eta'(0_+)^2 = c\eta'(L_-)^2$; en outre, les solutions $\eta(x)$ sont évidemment des fonctions symétriques par rapport à l'abscisse $L/2$.

En extrayant la racine carrée dans (6.67), on obtient :

$$\frac{d\eta}{dx} = \pm c^{-1/2} \left[r_0(T) \eta^2 + \frac{1}{12} u_0 \eta^4 + A \right]^{1/2} . \quad (6.68)$$

La discussion de l'allure des solutions se fait commodément en raisonnant graphiquement dans le plan des phases (η, η') . On voit d'abord que si r_0 est positif ($T > T_C$), alors la seule possibilité est $A = 0$, qui entraîne à son tour (compte tenu des conditions aux limites) $\eta(x) \equiv 0$; en d'autres termes, jusqu'à la température critique, le paramètre d'ordre du film est nul. On en conclut que la température critique du film d'épaisseur finie, $T_C(L)$, est forcément inférieure ou égale à la température critique de volume ($L = +\infty$) :

$$T_C(L) \leq T_C . \quad (6.69)$$

Si r_0 est négatif ($T < T_C$) et A assez grand, la dérivée η' ne peut s'annuler et, à nouveau, la seule solution est $\eta(x) \equiv 0$. En revanche, si A est assez petit (très précisément si $A < 3r_0^2/u_0$), η' peut s'annuler entre 0 et L ; dès lors, il est possible de satisfaire les conditions aux limites avec une fonction partant de zéro en $x = 0$ et revenant à zéro en $x = L$. Il existe une infinité de telles solutions, que l'on peut ordonner suivant le nombre de zéros de leur dérivée sur l'intervalle $[0, L]$ ²⁹. Evidemment, à cause du terme de raideur, celle correspondant à la plus petite énergie libre est celle, $\eta_0(x)$, qui ne s'annule pas et passe par un maximum unique au point $x = L/2$. Elle décrit l'état le plus accessible et apte à maintenir un paramètre d'ordre non identiquement nul.

Une discussion un peu technique impliquant la fonction elliptique de première espèce \mathbf{K} permet alors de déterminer la température au-dessous de laquelle la solution $\eta_0(x)$ apparaît. Très précisément, on trouve :

$$T_C(L) = T_C - \frac{\pi^2 c}{\bar{r}_0 L^2} . \quad (6.70)$$

L'idée physique à retenir est que la température critique du film est *inférieure* à celle de l'échantillon massif ; on peut forger l'image suivante : un film a une dimension intermédiaire entre 2 et 3 et, comme toujours, l'abaissement de la dimensionnalité provoque un abaissement de la température critique.

²⁹ou, de façon équivalente, par leur nombre de zéros sur cet intervalle ; la plus basse (état fondamental) ne s'annule pas sur $[0, L]$.

6.5.2 Énergie d'une paroi

Revenons maintenant au cas d'un système d'extension infinie le long de la direction x , mais toujours supposé homogène dans les directions y et z . Si l'on impose les conditions aux limites $\eta(\pm\infty) = \pm\eta_0$, le paramètre d'ordre est contraint à varier dans l'espace, si $T < T_C$. À nouveau, la variation la moins chère en énergie est celle où η s'annule une seule fois, passant graduellement de $-\eta_0$ à $+\eta_0$. Le domaine où $\eta(x)$ varie sensiblement s'appelle une paroi, caractérisée notamment par sa largeur, donnée par l'échelle de longueur caractéristique de la variation de $\eta(x)$. En utilisant la méthode d'intégrale première, on trouve :

$$c \left(\frac{d\eta}{dx} \right)^2 = r_0(T) (\eta^2 - \eta_0^2) + \frac{u_0}{12} (\eta^4 - \eta_0^4) ; \quad (6.71)$$

η_0^2 désigne la valeur de $\eta^2(x)$ en $x = \pm\infty$, là où $\eta'(x)$ s'annule. En raison de (6.32), cette dernière équation se met sous la forme :

$$c \left(\frac{d\eta}{dx} \right)^2 = \frac{u_0}{12} (\eta^2 - \eta_0^2)^2 ; \quad (6.72)$$

avec les conditions aux limites $\eta(\pm\infty) = \pm\eta_0$, la solution à une paroi³⁰ s'écrit :

$$\eta_1(x) = \eta_0 \tanh \left[\sqrt{\frac{|r_0|}{2c}} (x - x_0) \right] . \quad (6.73)$$

L'abscisse x_0 est arbitraire (c'est une constante d'intégration) : il existe donc une infinité de solutions de cette forme (le point d'ancrage de la paroi peut être n'importe où). L'épaisseur de la paroi est $\sim \sqrt{c/|r_0|}$, d'autant plus petite que la raideur est faible.

Il est facile de calculer l'énergie libre F_1 associée à $\eta_1(x)$, dans l'approximation de Landau. On a :

$$F_1 = \lim_{L \rightarrow \infty} \int_{-L/2}^{+L/2} dx \left[\frac{c}{2} \left(\frac{d\eta_1}{dx} \right)^2 + \frac{1}{2} r_0 \eta_1^2 + \frac{u_0}{4!} \eta_1^4 \right] , \quad (6.74)$$

tandis que l'énergie libre F_0 de la solution uniforme $\eta_0(x) = \eta_0$ est donnée par :

$$F_0 = \lim_{L \rightarrow \infty} \int_{-L/2}^{+L/2} dx \left[\frac{1}{2} r_0 \eta_0^2 + \frac{u_0}{4!} \eta_0^4 \right] . \quad (6.75)$$

Après passage à la limite, on trouve facilement :

$$F_1 = F_0 + 4\sqrt{2} c^{1/2} |r_0|^{3/2} . \quad (6.76)$$

Bien évidemment, F_1 est d'autant plus élevée que la raideur est grande.

Lorsque l'on impose $\eta(\pm\infty) = \pm\eta_0$, où η_0 est toujours relatif au matériau $3d$ (et donc donné par (6.32)), la seule et unique solution est la fonction donnée en (6.73). Si cette contrainte est relaxée, imposant seulement une valeur finie donnée $\eta_\infty > 0$ sans rapport *a priori* avec η_0 , l'équation (6.71) s'écrit :

$$c \left(\frac{d\eta}{dx} \right)^2 = r_0(T) (\eta^2 - \eta_\infty^2) + \frac{u_0}{12} (\eta^4 - \eta_\infty^4) ; \quad (6.77)$$

La discussion dans le plan des phases (η, η') montre que, comme pour le film mince, il existe une grande variété de solutions, pourvu que η_∞ soit inférieur à η_0 . Avec les conditions aux limites $\eta(\pm\infty) = \pm\eta_\infty$, on trouve une première solution monotone s'annulant une fois (ayant la même allure que $\eta_1(x)$ donné en (6.73)), puis une solution s'annulant trois fois, et ainsi de suite. Avec des conditions aux limites $\eta(\pm\infty) = -\eta_\infty$ (par exemple), on trouve des solutions s'annulant un nombre pair de fois – la plus simple peut être vue comme une paire *kink* – *anti-kink*. Au total, il existe une infinité de solutions caractérisées chacune par un nombre donné de parois.

Physiquement, il est évident que l'énergie libre des solutions est une fonction croissante du nombre de parois, et peut d'ailleurs recevoir une interprétation plus précise. Par exemple, pour une paire *kink* – *anti-kink* dont les deux constituants sont séparés par une certaine distance l , l'énergie $F_2(l)$ peut être comparée à $2F_1$: la différence est une sorte d'énergie d'interaction effective. Une telle paire, pour l petit, est une fonction en cloche, souvent appelée *soliton*³¹.

³⁰Une telle solution est parfois appelée *kink*, la solution opposée (monotone décroissante) étant un *anti-kink*.

³¹En théorie des équations aux dérivées partielles non-linéaires, on réserve le nom de soliton à des solutions localisées qui ont la

propriété de le rester, même après collision. Cet effet résulte d'une compétition subtile entre non-linéarité et dispersion, qui assure que deux tels objets conservent leur forme en cloche bien caractérisée, ne s'étalent pas et ressortent intacts en forme d'une collision mutuelle – d'où l'engouement pour les solitons qui, au contraire des paquets d'ondes de la Mécanique Quantique, restent des objets bien localisés. Ici, une telle propriété mériterait d'être vérifiée avant de pouvoir parler de soliton.

Chapitre 7

Le Mouvement Brownien

7.1 Origine physique du mouvement Brownien

Le mouvement Brownien a été découvert par le botaniste Brown en 1827¹ ; il désigne le mouvement désordonné et erratique d'une grosse particule (dont le diamètre est de l'ordre du micron) immergée dans un fluide. La particule est assez grosse pour pouvoir être suivie au microscope optique et présente un mouvement en tous sens par suite des collisions avec les (petites) particules du fluide. Le mouvement de la grosse particule est le révélateur de l'agitation moléculaire régnant au sein du fluide : si entre deux instants la grosse particule va d'un côté plutôt que de l'autre c'est que, par suite des fluctuations de pression, le bilan d'impulsion n'est pas nul. L'expérience est très facile à réaliser : il suffit d'observer une solution de gouache dans l'eau entre la lame et la lamelle d'un microscope ordinaire.

Au début du siècle, Jean Perrin et Einstein se sont intéressés à ce phénomène. On doit à Jean Perrin d'en avoir entrepris une étude expérimentale systématique, énonçant d'ailleurs à son propos des sentences tout à fait visionnaires ; c'est ainsi que l'on peut trouver dans ses comptes-rendus d'expérience des allusions spéculatives sur des caractères quelque peu exotiques des trajectoires browniennes : Jean Perrin a eu l'audace d'imaginer que ces trajectoires, bien que continues, étaient non différentiables². Il remarqua en effet que, si l'on trace la ligne entre deux points d'observation des positions consécutives de la particule – ligne qui, selon le sens commun, devrait avoir une limite si l'intervalle de temps entre les deux pointages est de plus en plus petit – ce segment [28] “*a une direction qui varie follement lorsque l'on fait décroître la durée qui sépare ces deux instants.*” La variation de la vitesse³ de la grosse particule résulte d'un grand nombre de petits sauts que l'on supposera décorrélés les uns des autres ; ce que l'on observe est en réalité le déplacement net global après de nombreux tels petits sauts de la vitesse : il résulte du fait que, pendant un intervalle de temps donné, la particule reçoit plus de coups d'un côté que de l'autre. Un tel déplacement est évidemment moins rapide qu'un déplacement (dit cinématique, ou balistique) en présence d'une force systématique, constante par exemple. En outre, la particule, une fois mise en mouvement, est ralentie par frottement sur le fluide. Le fluide joue à la fois le rôle de moteur et de frein : à nouveau, fluctuation et dissipation sont inséparables.

¹C'est du moins l'affirmation la plus courante. En réalité, la paternité de la découverte – au sens d'une description détaillée de faits expérimentaux – appartient ([6], p. 69) à un médecin hollandais, Jan Ingenhousz, qui avait noté en 1785 le mouvement irrégulier de la poudre de charbon de bois à la surface d'une solution alcoolique.

²Ces remarques, et quelques comptes-rendus d'expérience, figurent dans le petit livre [28] dont la lecture est fortement recommandée. On peut se représenter – si cela aide (?) – une trajectoire Brownienne comme une ligne *rugueuse*.

³Jean Perrin écrit aussi ([28], p. 166) :

“On ne peut non plus fixer une tangente, même de façon approchée, à aucun point de la trajectoire, et c'est un cas où il est vraiment naturel de penser à ces fonctions continues sans dérivées que les mathématiciens ont imaginées, et que l'on regarderait à tort comme des curiosités mathématiques, puisque la nature les suggère aussi bien que les fonctions à dérivées.”

Enfin, Jean Perrin introduit sans la nommer la notion de symétrie d'échelle si chère aux experts en fractales en affirmant :

“Si on faisait des pointés en des intervalles de temps 100 fois plus rapprochés, chaque segment serait remplacé par un contour polygonal relativement aussi compliqué que le dessin entier, et ainsi de suite.”

Cette remarque contient manifestement la notion d'invariance d'échelle.

De plus, Jean Perrin eut l'idée de vérifier la formule barométrique d'une atmosphère isotherme en la "simulant" par une suspension de grosses particules dans un fluide en équilibre thermodynamique. Il vérifia expérimentalement que le nombre N de telles grosses particules variait en fonction de l'altitude z suivant la loi :

$$N(z) = N(0) e^{-\frac{mgz}{k_B T}} , \quad (7.1)$$

où m est la masse de la particule corrigée de la poussée d'Archimède. On peut en déduire que chaque particule brownienne est en équilibre local et que le "gaz" constitué par ces particules est lui même à l'équilibre thermique, le fluide jouant le rôle de thermostat. Ces expériences conduisirent à la première détermination précise du nombre d'Avogadro, \mathcal{N} , ce qui valut à leur auteur l'attribution du Nobel quelques années plus tard, en 1926. Par la suite, le physicien allemand Kappler reprit cette idée en remplaçant la particule par un très petit miroir suspendu à un fil de torsion et immergé dans un gaz. Sous l'effet des chocs des atomes du gaz sur le miroir, la position angulaire de celui-ci présente des fluctuations autour d'une position d'équilibre, facilement repérées par la déviation d'un rayon lumineux. La mesure des fluctuations quadratiques moyennes de cet angle fournit également une mesure précise de \mathcal{N} .

7.2 Équation de Langevin

La particule Brownienne ([2], [7]) est soumise à une succession d'impacts moléculaires dont la force résultante à l'instant t est notée $\mathcal{F}(t)$. Cette force ne dépend pas explicitement du temps si le milieu extérieur (le bain) est à l'équilibre mais implicitement par la coordonnée et la vitesse de la grosse particule et celles des petites particules du bain. Outre cette force due à l'action du milieu, il peut exister une force extérieure bien définie notée F_{ext} , un champ électrique par exemple. Dans ces conditions, l'équation fondamentale de la dynamique pour la particule s'écrit :

$$m \frac{dv}{dt} = F_{\text{ext}} + \mathcal{F}(t) , \quad (7.2)$$

où on s'est placé d'emblée (il en sera de même dans toute la suite) à une dimension d'espace. Il est évidemment hors de question de donner une description mécaniste du mouvement de la particule brownienne : c'est une tâche impossible que de décrire dans le détail l'interaction entre cette particule et les autres molécules du fluide avec lesquelles elle est couplée ; en d'autres termes, il est tout simplement impossible d'expliciter la force \mathcal{F} . Toutefois, compte tenu de l'origine de cette force, on est tenté de la considérer comme une quantité aléatoire, changeant rapidement de valeur en fonction du temps : d'un instant à l'autre, les valeurs de cette force résultent de l'action d'un très grand nombre de molécules du bain dont les mouvements sont chaotiques et peu corrélés tout comme les mouvements en tous sens des atomes d'un gaz.

D'un autre côté, la force \mathcal{F} ne peut pas être physiquement réduite à une seule composante erratique : l'effet du bain n'est pas seulement de créer des mouvements "désordonnés" pour la particule brownienne mais également de la ralentir. L'action du bain, tout entière contenue dans \mathcal{F} , doit donc également se traduire par une force de *freinage*. Si on se place dans le cas des vitesses faibles, c'est-à-dire si la vitesse de la grosse particule reste petite par rapport à celles des molécules du bain, on doit pouvoir choisir la force de freinage la plus simple (frottement fluide), simplement proportionnelle à la vitesse.

L'analyse précédente suggère ainsi de remplacer l'équation (7.2) par l'équation suivante :

$$m \frac{dv}{dt} = F_{\text{ext}} + F(t) - \alpha v , \quad (7.3)$$

qui porte le nom d'équation de Langevin⁴ et dont le caractère *phénoménologique* doit être clair. On est ainsi passé d'une équation "fondamentale" (7.2), qui est vraie mais totalement vide de contenu opérationnel puisque l'on ne sait pas expliciter $\mathcal{F}(t)$, à une équation, (7.3), inspirée par les phénomènes en jeu, qui, elle, est susceptible d'être résolue et de conduire à une description quantitative de la dynamique de la particule.

Dans le second membre de (7.3) apparaissent maintenant la force visqueuse de freinage (α contient la viscosité du fluide) et une force $F(t)$, laquelle est une force fluctuante variant aléatoirement, supposée *indépendante*

⁴Paul Langevin (1872-1946).

de la vitesse $v(t)$ au même instant⁵. En quelque sorte, on simule la force représentant l'effet du fluide par une partie systématique $-\alpha v$ (freinage, donnant une dissipation d'énergie) et par une composante aléatoire $F(t)$ représentant la partie fluctuante de l'effet du bain. Il importe de toujours se souvenir que ces deux forces, $-\alpha v$ et $F(t)$, ne sont pas physiquement sans relation, bien au contraire : elles sont deux facettes traduisant les effets d'une *même* cause, la présence du fluide ; toutes deux représentent l'effet des collisions moléculaires sur la grosse particule considérée. Cette origine commune conduit à des relations précises entre α et les paramètres décrivant complètement la partie fluctuante $F(t)$ (relations de fluctuation-dissipation), qui seront établies par la suite (en utilisant en particulier le fait que le bain est un thermostat à l'équilibre). Elles traduisent en quelque sorte des conditions de cohérence interne de la théorie, inspirées par des considérations physiques.

On se place donc désormais dans un cadre où le hasard a fait son entrée, par l'intermédiaire de la partie fluctuante $F(t)$. Le recours à une description statistique est de ce fait inévitable ; dorénavant, un premier objectif est l'analyse des *moyennes* effectuées sur un grand ensemble de particules browniennes situées toutes dans un environnement macroscopique dont seuls sont connus les paramètres thermodynamiques, comme la température, mais évidemment dissemblables par ailleurs, dans des détails se situant au-delà de l'observable. L'objectif ultime, comme dans toute théorie statistique, est la détermination des lois de probabilités (ch. 8).

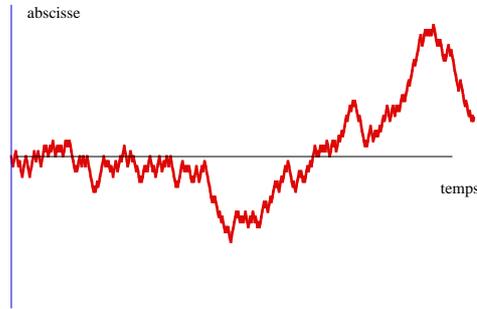


Figure 7.1: Un exemple de trajectoire brownienne

Pour le moment, on ne sait pas grand'chose de la force fluctuante $F(t)$. Celle-ci représente l'action résultante d'un très grand nombre de molécules du fluide elles-mêmes en mouvement incessant et désordonné ; on peut donc s'attendre à ce que $F(t)$ soit une fonction très rapidement variable et ce de façon très irrégulière : c'est ce que suggère la figure 7.1, qui représente une simulation de trajectoire brownienne à $d = 1$. Une telle trajectoire visiblement résulte d'une force appliquée variant très irrégulièrement⁶.

L'échelle temporelle de la variation de la force est caractérisé par le temps de corrélation, τ_c , au bout duquel la fonction de corrélation $\langle F(t)F(t + \tau) \rangle$ commence à prendre des valeurs très petites, traduisant le fait qu'il n'y a pratiquement plus de rapport (de corrélation) entre les valeurs prises à l'instant t et celles prises à l'instant $t + \tau$ quand $\tau \gtrsim \tau_c$. Ici, la moyenne est une moyenne d'ensemble à des instants donnés. Si la solution est préparée depuis très longtemps, il n'y a aucune raison pour que les valeurs de cette fonction dépendent à la fois de t et de $t + \tau$; autrement dit, l'origine des temps (l'instant auquel l'expérimentateur déclenche un chronomètre) n'a aucun sens physique et n'est qu'un point de repère. Cette invariance de translation dans le temps est typique d'un processus aléatoire *stationnaire* pour lequel la fonction de corrélation ci-dessus ne dépend que de la *différence* de ses arguments. On notera ainsi :

$$\langle F(t)F(t + \tau) \rangle = \langle F(0)F(\tau) \rangle \equiv C_{FF}(\tau) ; \quad (7.4)$$

l'égalité centrale résulte du fait que, grâce à l'invariance de translation dans le temps, on peut retrancher le même temps aux deux arguments – ici c'est t qui a été soustrait. Soit τ_c le temps au bout duquel la fonction C_{FF} commence à être très petite⁷. En ordre de grandeur, ce ne peut être qu'une distance intermoléculaire typique, divisée par une vitesse moyenne ; ainsi, on trouve que τ_c est de l'ordre de 10^{-13} s : c'est donc un temps

⁵Ceci ne signifie pas, comme on le verra par la suite, que force et vitesse sont décorréliées à tout instant. Il est clair que, d'une façon ou d'une autre, la vitesse à l'instant t dépend des valeurs de la force aux instants *antérieurs* (causalité).

⁶L'intervalle de temps typique entre deux collisions, τ_{coll} , est extrêmement court. On peut l'estimer par $\tau_{\text{coll}} \sim \rho^{-1/3} / \sqrt{k_B T / m}$, où ρ est la densité du fluide et m la masse d'une particule du bain ; usuellement, il est de l'ordre de 10^{-13} s.

⁷L'existence d'une échelle de temps τ_c présuppose que la fonction de corrélation est à décroissance rapide, exponentielle par exemple ; ceci exclut en particulier les cas exotiques où C_{FF} irait vers zéro suivant une loi-puissance ayant un petit exposant – ce qui arrive à basse température, dans certains modèles quantiques de mouvement Brownien.

très petit à l'échelle de l'observation macroscopique. Par ailleurs, en l'absence de toute direction privilégiée au sein du fluide, la force $F(t)$ est dirigée tantôt à droite, tantôt à gauche avec des probabilités égales ; en d'autres termes, la moyenne d'ensemble de F est nulle, à tout instant dans l'hypothèse d'un processus stationnaire⁸ :

$$\langle F(t) \rangle = 0 \quad \forall t . \quad (7.5)$$

La vitesse de la particule brownienne présente elle aussi des variations erratiques, en conséquence des multiples chocs et de leur modélisation par le terme fluctuant $F(t)$. Toutefois, il est physiquement évident que si la masse de la particule est très supérieure à celle des molécules du fluide, l'échelle τ_R de variation de cette vitesse sera beaucoup plus grande que celle caractérisant la variation de la force aléatoire ; elle sera lente au point d'être macroscopique, c'est-à-dire facilement mesurable avec des moyens limités comme ceux constitués par un simple microscope optique muni d'une platine graduée pour les repérages de la position. Cette distinction est le fondement *essentiel* de la description ordinaire du mouvement Brownien par une équation de Langevin : on supposera toujours dans la suite l'existence de deux échelles de temps bien séparées, l'une τ_c , caractéristique du bain, l'autre τ_R , caractéristique du mouvement de la grosse particule, et telles que :

$$\tau_c \ll \tau_R . \quad (7.6)$$

L'existence de deux échelles de temps bien séparées est d'ailleurs l'hypothèse fondamentale permettant de justifier théoriquement l'équation phénoménologique de Langevin à partir d'une description microscopique utilisant les premiers principes⁹. Par nature, le mouvement Brownien contient toujours deux échelles de temps, l'une microscopique τ_c , l'autre macroscopique, τ_R .

En pratique, τ_c est donc un temps extrêmement court à l'échelle de l'observation usuelle ; par ailleurs, la fonction de corrélation $\langle F(t)F(t') \rangle$ est une fonction paire ; en effet, par l'hypothèse de stationnarité du processus aléatoire, $\langle F(t)F(t') \rangle = \langle F(t-t')F(0) \rangle$ et :

$$C_{FF}(t-t') = \langle F(t-t')F(0) \rangle = \langle F(0)F(t-t') \rangle = \langle F(t'-t)F(0) \rangle \equiv C_{FF}(t'-t) , \quad (7.7)$$

Ceci, et évidemment (7.6), permet de radicaliser la petitesse de τ_c en remplaçant C_{FF} par une fonction de Dirac (qui est bien une fonction paire), étant entendu que C_{FF} n'est associé par la suite qu'avec des fonctions à variation lente à l'échelle τ_c . Dorénavant, on pose :

$$C_{FF}(t-t') = g\delta(t-t') , \quad (7.8)$$

où la grandeur g a la dimension du carré d'une force multiplié par un temps ; on dit alors que la force $F(t)$ constitue un bruit *blanc*. Le terme bruit évoque un fond continu aléatoire, à l'instar du bruit dans un ampli ; le qualificatif blanc se comprend : la transformée de Fourier d'une fonction de Dirac est une constante ; dans l'espace des fréquences, toutes celles-ci sont représentées également, comme dans le spectre d'une lumière blanche.

Le processus aléatoire $F(t)$ n'est pas encore complètement précisé : on s'est jusqu'à présent donné les deux seuls premiers moments, et les moyennes d'ordre supérieur comme $\langle F(t)F(t')F(t'') \rangle$ ne sont pas *a priori* connues. On adopte maintenant une hypothèse supplémentaire en supposant que ce processus est gaussien, ce qui permet de calculer tous les moments d'ordre supérieur en fonction des deux premiers¹⁰. Cette dernière hypothèse n'est pas très drastique et est en tout cas fort plausible : d'après le théorème de la limite centrale, si $F(t)$ est le résultat net d'un très grand nombre de perturbateurs indépendants, alors $F(t)$ est asymptotiquement une variable gaussienne.

Dans l'équation phénoménologique de Langevin (7.3), la force $F(t)$ est essentiellement aléatoire ; sa valeur moyenne s'annule quelle que soit la position ou la vitesse de la particule et il n'existe aucune corrélation statistique de quelque sorte que ce soit entre $F(t)$ à l'instant t et les paramètres dynamiques (coordonnée, vitesse) de la particule au *même* instant. Par ailleurs, le terme de friction $-\alpha v$ est clairement un terme dissipatif : il traduit

⁸Plus généralement, pour un processus stationnaire, toutes les moyennes à un temps sont indépendantes du temps puisque l'invariance de translation autorise de soustraire un intervalle de temps quelconque à tous les arguments présents dans une même fonction – et pour de telles moyennes, il n'y en a qu'un.

⁹D'une façon ou d'une autre, les justifications théoriques de l'équation phénoménologique de Langevin sont des développements "perturbatifs" dont le petit paramètre est le rapport des masses des particules du fluide et de la grosse particule.

¹⁰Pour un processus gaussien, tous les cumulants d'ordre supérieur à 2 sont nuls ; de façon équivalente : tous les moments d'ordre supérieur à 2 s'expriment à l'aide des deux premiers moments (moyenne et variance), voir par exemple [29] et/ou [30].

l'existence de phénomènes par lesquels l'énergie de la particule fuit de façon irréversible dans l'environnement (les molécules du bain). On retrouve à nouveau l'idée suivant laquelle, partant d'un système où tout est *a priori* réversible (la particule et les molécules obéissent fondamentalement à des lois microscopiques réversibles), l'intégration (ici mentale) sur un certain nombre de degrés de liberté produit un schéma irréversible où sont présentes des forces de frottement ; ces dernières sont les vecteurs de la dissipation d'énergie au profit des degrés de liberté explicitement écartés de la procédure d'intégration¹¹. La méthode d'analyse à la Langevin a donc transformé une équation réversible (c'est l'équation fondamentale de la Dynamique !) en une équation décrivant une évolution irréversible¹².

Remarque

Telle qu'elle est écrite, l'équation de Langevin pose en réalité un problème. Intégrons-la sur un intervalle de temps Δt grand devant τ_c mais petit à l'échelle macroscopique :

$$\tau_c \ll \Delta t \ll \tau_R . \quad (7.10)$$

Il vient ainsi :

$$m[v(t + \Delta t) - v(t)] + \alpha \int_t^{t+\Delta t} dt' v(t') = F_{\text{ext}} \Delta t + \int_t^{t+\Delta t} dt' F(t') . \quad (7.11)$$

où on a négligé l'éventuelle variation de F_{ext} sur le petit intervalle de temps Δt ; F_{ext} est en effet une fonction supposée lentement variable. On s'attend évidemment à ce que, grâce à la première inégalité (7.10), l'intégrale contenant F prenne de petites valeurs : le terme fluctuant $F(t)$ prend "autant" de valeurs négatives que de valeurs positives, de sorte que l'aire sous sa courbe représentative ne peut qu'être petite. D'un autre côté, l'intégrale est elle-même une variable aléatoire, obtenue en additionnant un grand nombre de variables aléatoires, les valeurs de la fonction $F(t)$ aux différents instants t' . Si on imagine l'intégrale discrétisée en petits intervalles de temps d'ordre τ_c , il y a donc en gros $\Delta t/\tau_c$ tels nombres qui sont décorrélés puisque τ_c est précisément l'ordre de grandeur du temps d'auto-corrélation de la force aléatoire. On peut alors invoquer le théorème de la limite centrale et affirmer que l'intégrale est une variable gaussienne de moyenne nulle (puisque $F(t)$ est à moyenne nulle) et dont la fluctuation¹³ est $(\Delta t/\tau_c)^{1/2}$ fois plus grande que celle de la fonction F elle-même. Le point important est que la valeur typique de l'intégrale varie comme $(\Delta t)^{1/2}$, intermédiaire entre Δt (si F était une constante) et zéro (si F était strictement périodique) : il est donc hors de question de diviser l'équation membre à membre par Δt puis de faire tendre Δt vers zéro – le second membre serait (presque toujours) infini ! Cette particularité extraordinaire est évidemment à rapprocher de l'intuition géniale de Jean Perrin devinant que les trajectoires browniennes ne sont pas différentiables.

Puisqu'il est impossible de prendre la limite $\Delta t \rightarrow 0$, gardons cet intervalle fini et réécrivons l'équation en négligeant également la variation de la vitesse sur $\Delta t \ll \tau_R$:

$$m \frac{v(t + \Delta t) - v(t)}{\Delta t} + \alpha v(t) = F_{\text{ext}} + \frac{1}{\Delta t} \int_t^{t+\Delta t} dt' F(t') , \quad (7.12)$$

ce que l'on peut aussi noter :

$$m \frac{\Delta v}{\Delta t} + \alpha v(t) = F_{\text{ext}} + \frac{1}{\Delta t} \int_t^{t+\Delta t} dt' F(t') . \quad (7.13)$$

¹¹L'émergence de l'irréversibilité en tant que conséquence de la sommation (trace) sur un nombre (infini) de degrés de liberté est un phénomène bien connu, que l'on rencontre fréquemment en physique de la matière condensée (exemple : amortissement de Landau dans un plasma). C'est dans ces circonstances que l'on voit à l'œuvre la perte d'information (toute théorique) et son rôle dans l'apparition de l'irréversibilité.

¹²Il est utile de remarquer que l'équation de Langevin est analogue à l'équation électrique d'un circuit inductif aux bornes duquel on impose une ddp $V(t)$ présentant des petites variations aléatoires $v(t)$ autour d'une valeur moyenne V_{ext} :

$$L \frac{dI}{dt} + RI = V_{\text{ext}} + v(t) . \quad (7.9)$$

L'intensité joue le rôle de la vitesse et l'inductance L est bien physiquement l'inertie du circuit vis-à-vis des variations d'intensité. La résistance R est l'élément dissipatif, tout comme la force de frottement αv est le vecteur de la dissipation dans la situation mécanique. V est l'équivalent de la force extérieure F_{ext} .

¹³La variance d'une somme est la somme des variances ; l'écart-type d'une somme de N termes varie donc comme $N^{1/2}$.

Ceci ressemble évidemment à l'équation de Langevin initiale, sauf que les accroissements qui y figurent sont *finis* et, comme on vient de le voir, ne peuvent être réduits à zéro ; clairement, l'opération conduisant à cette dernière forme est un *coarse-graining* en temps sur l'échelle Δt . Dès lors, en considérant l'échelle de temps τ_c comme située en-deçà de toute résolution en temps possible, et notamment plus petite que Δt , il est licite de poser :

$$\langle F(t)F(t') \rangle \sim \delta(t-t') \quad (7.14)$$

et finalement retenir la forme :

$$m \frac{dv}{dt} + \alpha v(t) = F_{\text{ext}} + F(t) \quad (7.15)$$

où les d sont des symboles se prêtant à l'algèbre ordinaire mais représentant en réalité des accroissements finis. Ce jeu d'écriture est clairement inapte à modifier la nature profonde des trajectoires browniennes qui restent évidemment non dérivables. À une échelle donnée de résolution en temps, la "dérivée" dv/dt est non pas la tangente (qui n'existe pas) mais la "corde", plus précisément le segment, joignant deux positions consécutives de la particule selon cette échelle d'observation en temps. En réalité, comme noté par Jean Perrin, si on réduit cette échelle en augmentant la résolution, entre ces deux points apparaîtront un plus grand nombre de points d'observation et les segments joignant deux de ces nouveaux points consécutifs auront des directions "aléatoires" sans rapport avec celle du grand segment initial¹⁴.

7.3 Premières conséquences de l'équation de Langevin

7.3.1 Réponse à une force extérieure

Considérons d'abord la réponse d'une particule brownienne à une perturbation extérieure décrite par une force extérieure $F_{\text{ext}} \equiv \phi(t)$; l'équation de Langevin, après moyenne, donne :

$$m \frac{d}{dt} \langle v \rangle + \alpha \langle v \rangle = \phi(t) . \quad (7.16)$$

En particulier, pour une force ϕ sinusoïdale : $\phi(t) = \Re \phi_0 e^{i\omega t}$, le régime forcé, après un transitoire de durée m/α , est :

$$\langle v \rangle = \Re [\langle v_0 \rangle e^{i\omega t}] \quad \langle v_0 \rangle = \frac{1}{\alpha + im\omega} \phi_0 . \quad (7.17)$$

Plus généralement, pour une force extérieure dont la transformée de Fourier est $\Phi(\omega)$, $\langle v(t) \rangle$ aura – en vertu de la linéarité de l'équation (7.16) – une transformée de Fourier $V(\omega)$ donnée par :

$$V(\omega) = \frac{1}{\alpha + im\omega} \Phi(\omega) = \frac{1}{m} \frac{1}{\gamma + i\omega} \Phi(\omega) \equiv A(\omega) \Phi(\omega) . \quad (7.18)$$

$A(\omega)$ est par définition l'admittance complexe. À fréquence nulle, pour une force statique $F_{\text{ext}} = \phi_0$, (par exemple un champ électrique constant et une particule chargée) le régime forcé est :

$$\langle v \rangle = \frac{1}{\alpha} \phi_0 . \quad (7.19)$$

Ceci met en évidence la mobilité, μ :

$$\text{mobilité} = \frac{\text{force}}{\text{vitesse}} \iff \mu = \frac{1}{\alpha} = \frac{1}{m\gamma} . \quad (7.20)$$

La réponse exacte du système est entièrement contenue dans l'admittance $A(\omega)$. Il s'agit d'une réponse linéaire, puisque le système est intrinsèquement linéaire (toutes les équations dynamiques le sont) ; la terminologie n'évoque pas ici un traitement perturbatif limité au premier ordre, au contraire de ce qui définit le cadre général de la théorie de la réponse linéaire.

¹⁴On peut trouver un exposé élémentaire des difficultés spécifiques présentées par les équations différentielles stochastiques dans la référence [7], chapitre 4.

7.3.2 Fluctuations de vitesse et relations de fluctuation-dissipation

Il s'agit maintenant d'examiner le mouvement d'une particule ayant à l'instant pris pour origine des temps la position $x(0)$ et la vitesse $v(0)$. En l'absence d'une force extérieure, la solution de l'équation de Langevin est :

$$v(t) = v(0)e^{-\gamma t} + \frac{1}{m} \int_0^t dt' e^{-\gamma(t-t')} F(t') \quad (\gamma = \frac{\alpha}{m}) . \quad (7.21)$$

Prenons la valeur moyenne d'ensemble sur des particules ayant toutes les mêmes conditions initiales ; ceci revient à se poser la question : comment une structure initiale ordonnée évolue-t-elle compte tenu de l'interaction aléatoire avec le milieu ? Par (7.21) et compte tenu de $\langle F(t) \rangle = 0$, il vient :

$$\langle v(t) \rangle = v(0) e^{-\gamma t} . \quad (7.22)$$

Ceci montre que la vitesse moyenne s'amortit à partir de toute valeur initiale ordonnée en un temps τ_R égal à $\gamma^{-1} = m/\alpha$:

$$\tau_R = \gamma^{-1} = m/\alpha . \quad (7.23)$$

τ_R définit bien l'échelle de temps caractéristique de l'évolution de la grosse particule. l'équation (7.22) montre que l'ordre initialement présent se défait dans le temps.

Examinons maintenant l'écart quadratique moyen de la vitesse, défini comme :

$$[\Delta v(t)]^2 = \langle [v(t)]^2 \rangle - \langle v(t) \rangle^2 \equiv \langle [v(t) - \langle v(t) \rangle]^2 \rangle . \quad (7.24)$$

En prenant le carré de (7.21) :

$$[\Delta v(t)]^2 = \frac{1}{m^2} \int_0^t dt' \int_0^t dt'' e^{-\gamma(t-t')} e^{-\gamma(t'-t'')} \langle F(t') F(t'') \rangle \quad (7.25)$$

et, compte tenu de la corrélation blanche de la force (eqs. (7.4) et (7.8)), on trouve :

$$[\Delta v(t)]^2 = \frac{g}{2m^2\gamma} [1 - e^{-2\gamma t}] . \quad (7.26)$$

À $t = 0$, cet écart quadratique est nul (la vitesse est certaine, non distribuée) ; puis, sous l'effet de la force aléatoire, Δv^2 commence à croître. Pour $t \ll \gamma^{-1}$, on a :

$$[\Delta v(t)]^2 \simeq \frac{g}{m^2} t \equiv 2D_v t . \quad (7.27)$$

Aux temps courts, l'écart quadratique de la vitesse a donc une évolution linéaire, caractérisée par un coefficient de diffusion $D_v = g/2m^2$. Au contraire, aux grands temps ($t \gg \gamma^{-1}$), cet écart sature à la valeur constante :

$$[\Delta v(t)]^2 \simeq \frac{g}{2m^2\gamma} \equiv \frac{D_v}{\gamma} . \quad (7.28)$$

Cette quantité est la dispersion finale des vitesses d'un faisceau de particules homocinétiques à l'instant initial, sous l'effet des multiples collisions des particules du bain ; elle résulte d'un compromis entre la tendance à l'étalement (par g) et à la relaxation (freinage, par γ). L'expression (7.28) donne aussi la vitesse quadratique moyenne puisque $\langle v(t) \rangle$ tend vers zéro à temps infini. On a donc aussi :

$$\langle v_\infty^2 \rangle = \frac{D_v}{\gamma} = \frac{mD_v}{\alpha} , \quad (7.29)$$

de sorte que l'énergie cinétique moyenne par particule tend vers la valeur limite :

$$E_{\text{cin}} = \frac{1}{2} m \langle v_\infty^2 \rangle = \frac{mD_v}{2\gamma} = \frac{m^2 D_v}{2\alpha} = \frac{g}{4\alpha} . \quad (7.30)$$

Pour une particule à $d = 1$ en équilibre avec le bain à la température T , ceci doit être égal à $k_B T/2$; on en déduit :

$$\frac{mD_v}{\gamma} = k_B T . \quad (7.31)$$

Comme d'après (7.20) $\gamma = 1/(m\mu)$, (7.31) s'écrit aussi :

$$m^2 \mu D_v = k_B T . \quad (7.32)$$

L'équation (7.31) est une relation entre γ , qui décrit le freinage – c'est-à-dire la dissipation d'énergie de la particule vers le bain – et D_v qui représente la diffusion dans l'espace des vitesses sous l'effet de la force fluctuante. Pour cette raison, cette équation n'est autre qu'une relation de fluctuation – dissipation, à laquelle on peut d'ailleurs donner une autre forme en se souvenant que la fonction de corrélation de la force est une fonction paire très étroite, radicalisée sous la forme d'une fonction de Dirac ; il en résulte que :

$$\int_0^{+\infty} d\tau \langle F(t)F(t+\tau) \rangle = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \langle F(t)F(t+\tau) \rangle = \frac{1}{2} g . \quad (7.33)$$

Compte tenu de la relation $g = 2m^2 D_v$ (voir (7.28)), on a :

$$D_v = \frac{1}{m^2} \int_0^{+\infty} d\tau \langle F(t)F(t+\tau) \rangle \quad (7.34)$$

de sorte que la relation de fluctuation – dissipation (7.31) peut aussi s'écrire :

$$\gamma = \frac{1}{mk_B T} \int_0^{+\infty} d\tau \langle F(t)F(t+\tau) \rangle \quad (7.35)$$

où le lien entre la dissipation et les fluctuations est encore plus manifeste. Ce sont les frottements (et la dissipation qui leur est associée) qui empêchent les fluctuations de diverger ; comme toujours, les frottements agissent en tant que régulateurs et modérateurs des écarts spontanés¹⁵.

7.3.3 Fluctuations de la position

Examinons maintenant la variation temporelle de la position de la particule brownienne. En prenant l'origine au point de départ, $x(0) = 0$, l'intégration de l'expression (7.21) de $v(t)$ fournit :

$$x(t) = v(0) \frac{1 - e^{-\gamma t}}{\gamma} + \frac{1}{m} \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' e^{-\gamma(t'-t'')} F(t'') . \quad (7.36)$$

En prenant la valeur moyenne, il reste :

$$\langle x(t) \rangle = v(0) \frac{1 - e^{-\gamma t}}{\gamma} . \quad (7.37)$$

$\langle x(t) \rangle$ varie de 0 à $v(0)/\gamma$: en moyenne, la particule brownienne parcourt une distance évidemment *finie* quand on lui a donné une impulsion initiale.

L'écart quadratique moyen de x , $\Delta x^2 = \langle [x(t) - \langle x(t) \rangle]^2 \rangle$, se trouve simplement à partir de :

$$\frac{d}{dt} \Delta x^2 = 2 \langle [x(t) - \langle x(t) \rangle] [v(t) - \langle v(t) \rangle] \rangle . \quad (7.38)$$

Compte tenu des résultats précédents, un calcul sans difficulté donne :

$$\frac{d}{dt} \Delta x^2 = \frac{2D_v}{\gamma^2} (1 - e^{-\gamma t})^2 . \quad (7.39)$$

Comme la position initiale est supposée certaine, Δx^2 est nul à $t = 0$; une intégration donne donc :

$$\Delta x^2 = \frac{2D_v}{\gamma^2} \left[t - 2 \frac{1 - e^{-\gamma t}}{\gamma} + \frac{1 - e^{-2\gamma t}}{2\gamma} \right] . \quad (7.40)$$

¹⁵D'où la nécessité d'amortir les dispositifs de régulation (éviter par exemple qu'un régulateur de Watt trop bien usiné et/ou lubrifié ne se mette à osciller !)

Δx^2 démarre en t^3 (pour $t \ll \gamma^{-1} \equiv \tau_R$), puis comme $2(D_v/\gamma^2)t$ pour $t \gg \tau_R$. On en déduit le coefficient de diffusion spatiale, D , caractéristique du mouvement diffusif réalisé aux grands temps :

$$\Delta x^2 \simeq \frac{2D_v}{\gamma^2} t \equiv 2Dt \quad \forall t \gg \tau_R \quad \iff \quad D = \frac{k_B T}{m\gamma} . \quad (7.41)$$

En utilisant maintenant la définition de la mobilité (7.20), on trouve finalement la relation fondamentale :

$$\frac{D}{\mu} = k_B T , \quad (7.42)$$

appelée relation d'Einstein. On peut la récrire trivialement :

$$\mu = \beta D . \quad (7.43)$$

Sous cette forme, elle exprime la quintessence des liens indissolubles entre réponse (μ) et fluctuations (D). Comme les frottements sont contenus dans μ , on retrouve bien la trinité fondamentale de la Mécanique statistique : réponse, fluctuation et dissipation.

7.3.4 Dynamique des fluctuations de vitesse à l'équilibre

On a obtenu jusqu'à présent la valeur statique des fluctuations quadratiques de la vitesse de la particule. Pour avoir la *dynamique* de ces fluctuations, il convient d'examiner la fonction d'auto-corrélation de la vitesse $\langle v(t)v(t') \rangle$ à deux instants différents ; comme la valeur moyenne de v est nulle à tout instant, cette fonction d'auto-corrélation est aussi celle de l'écart instantané à la vitesse moyenne et décrit donc bien les fluctuations.

Multiplions l'équation de Langevin par $v(t')$ – qui peut passer à droite de la dérivation (d/dt) – et prenons la moyenne ; on obtient ainsi :

$$\frac{d}{dt} \langle v(t)v(t') \rangle = -\gamma \langle v(t)v(t') \rangle + \frac{1}{m} \langle F(t)v(t') \rangle . \quad (7.44)$$

Ceci montre que la fonction de corrélation cherchée est couplée à la fonction de corrélation force-vitesse : on voit ainsi se dessiner une hiérarchie. Il est important de noter que la dernière moyenne au second membre n'a aucune raison d'être factorisable (auquel cas elle serait nulle) ; la force $F(t)$ et la vitesse $v(t)$ ont été supposées indépendantes pour une *même* valeur du temps mais il est bien clair que $v(t)$ doit dépendre des valeurs de F aux instants antérieurs puisque $F(t)$ est l'une des causes du mouvement.

Pour trouver une autre équation complétant la hiérarchie, on remplace t par t' dans l'équation de Langevin (7.3), on multiplie par $F(t)$ – qui commute avec la dérivation (d/dt') – et on prend la moyenne :

$$\frac{d}{dt'} \langle F(t)v(t') \rangle = -\gamma \langle F(t)v(t') \rangle + \frac{1}{m} \langle F(t)F(t') \rangle . \quad (7.45)$$

La hiérarchie est maintenant fermée et c'est le couple d'équations (7.44) et (7.45) qu'il faut résoudre, pour l'état d'équilibre ; dans ce but, on peut passer en transformées de Fourier. À l'équilibre, la fonction d'auto-corrélation de la vitesse ne dépend que de la différence des temps ; c'est par ailleurs une fonction manifestement paire :

$$C_{vv}(t, t') \equiv \langle v(t)v(t') \rangle , \quad C_{vv}(t, t') \equiv C_{vv}(t - t') , \quad C_{vv}(\tau) = C_{vv}(-\tau) . \quad (7.46)$$

La transformée de Fourier de C_{vv} est :

$$\Gamma(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau C_{vv}(\tau) e^{-i\omega\tau} \quad \iff \quad C_{vv}(\tau) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \Gamma(\omega) e^{+i\omega\tau} . \quad (7.47)$$

Comme C_{vv} est une fonction paire, $\Gamma(\omega) = \Gamma(-\omega)^*$. Posons maintenant :

$$\langle F(t)v(t') \rangle = \psi(t, t') . \quad (7.48)$$

La fonction ψ est certainement nulle si $t' < t$: par la causalité, la valeur de la vitesse à un instant t' ne peut dépendre de la valeur de la force à un instant antérieur t ; les moyennes se factorisent donc quand $t' < t$ et, comme la valeur moyenne de la force est nulle, la fonction ψ est nulle :

$$\psi(t, t') = 0 \quad \text{si } t' < t . \quad (7.49)$$

Cette propriété doit se retrouver ultérieurement sur les propriétés analytiques de la transformée de Fourier de ψ , $\Psi(\omega)$. Par ailleurs, la transformée de Fourier de l'auto-corrélation de la force, égale à $g\delta(t - t')$, est tout simplement g en vertu de la relation :

$$\delta(t - t') = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{i\omega(t-t')} . \quad (7.50)$$

Prenons maintenant les transformées de Fourier des deux équations (7.44) et (7.45). Multipliant (7.44) membre à membre par $e^{-i\omega(t-t')}$ et sommant selon $\int_{-\infty}^{+\infty} d(t - t')$, il vient :

$$+i\omega\Gamma(\omega) = -\gamma\Gamma(\omega) + \frac{1}{m}\Psi(\omega) , \quad (7.51)$$

où $\Psi(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} d(t - t') \langle F(t)v(t') \rangle$. De la même façon, multiplions (7.45) membre à membre par $e^{-i\omega(t-t')}$ et sommons selon $\int_{-\infty}^{+\infty} d(t - t')$; en prenant garde au signe venant de la dérivation d/dt' au premier membre de (7.45), on trouve :

$$-i\omega\Psi(\omega) = -\gamma\Psi(\omega) + \frac{g}{m} . \quad (7.52)$$

L'élimination de Ψ donne :

$$\Gamma(\omega) = \frac{g}{m^2} \frac{1}{\omega^2 + \gamma^2} . \quad (7.53)$$

L'inversion de Fourier se fait par résidus, en refermant le contour du bon côté suivant le signe de t , ce qui produit automatiquement la valeur absolue de t dans l'expression suivante¹⁶ :

$$C_{vv}(\tau) = \frac{g}{2m^2\gamma} e^{-\gamma|\tau|} \quad \forall \tau . \quad (7.54)$$

Comme il se doit, C_{vv} est une fonction paire. En utilisant $g/2m^2 = D_v$, ceci s'écrit aussi :

$$C_{vv}(\tau) = \frac{D_v}{\gamma} e^{-\gamma|\tau|} . \quad (7.55)$$

Cette expression redonne bien en $\tau = 0$ la valeur d'équilibre de la vitesse quadratique moyenne, à savoir $D_v/\gamma = k_B T/m$. La dynamique des fluctuations d'équilibre est donc une simple exponentielle caractérisée par la constante de temps $\gamma^{-1} = \tau_R$.

Il est intéressant de rapprocher la solution (7.55) de l'équation différentielle (7.44). Comme :

$$C_{vv}(t - t') = \frac{D_v}{\gamma} e^{-\gamma|t-t'|} \quad \forall t, t' \quad (7.56)$$

on a, pour $t' < t$:

$$\frac{d}{dt} C_{vv}(t - t') = -\gamma C_{vv}(t - t') \quad (t' < t) \quad (7.57)$$

et tout se passe comme si on pouvait oublier le terme $m^{-1}\langle F(t)v(t') \rangle$ dans l'équation (7.44) si $t > t'$. C'est bien naturel : on aurait pu tout autant trouver C_{vv} en raisonnant comme suit. Par le principe de causalité, la fonction $\langle F(t)v(t') \rangle$ est forcément nulle si $t' < t$; donc, quand cette inégalité est satisfaite, le terme $\langle F(t)v(t') \rangle$ disparaît du second membre dans l'équation (7.44), laquelle admet alors trivialement la solution donnée par (7.56). Pour avoir $\langle v(t)v(t') \rangle$ de l'autre côté ($t' > t$), il suffit de remarquer que cette fonction est symétrique dans l'échange de t et de t' .

¹⁶On peut se demander où sont passées les (deux) conditions initiales requises pour résoudre complètement un système d'équations tel que (7.44) et (7.45). En fait, elles sont ici prises en compte par les conditions aux limites assurant l'existence des transformées de Fourier.

La fonction de corrélation force-vitesse définie par (7.48) s'obtient par transformation de Fourier inverse de¹⁷ :

$$\Psi(\omega) = \frac{g}{m} \frac{1}{\gamma - i\omega} , \quad (7.58)$$

soit :

$$\psi(t - t') = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{g}{m} \frac{1}{\gamma - i\omega} e^{i\omega(t-t')} \quad (7.59)$$

Le détail du calcul permet une fois de plus de réaliser l'incidence de la causalité sur les propriétés analytiques des fonctions. Si $t < t'$, on referme par le bas, il y a un pôle en $-i\gamma$, produisant un résidu. Au total, on trouve :

$$\psi(t - t') = \frac{g}{m} e^{+\gamma(t-t')} \quad (t < t') \quad (7.60)$$

Si, au contraire, $t > t'$, on referme par le haut ; il n'y a pas de singularité, l'intégrale est donc nulle : comme il se doit, l'effet ne peut précéder la cause. En définitive, introduisant la fonction échelon-unité, $Y(t - t')$, on a, $\forall t$ et t' :

$$\langle F(t)v(t') \rangle = \frac{g}{m} Y(t' - t) e^{-\gamma(t'-t)} . \quad (7.61)$$

Ce cas simple illustre la relation étroite entre causalité et les propriétés analytiques, rencontré dans un cadre plus général à propos de la théorie de la réponse linéaire. C_{vv} a un point anguleux à l'origine, $\psi(t - t')$, nulle si $t > t'$, finie si $t < t'$, a un saut en $t = t'$. Ces singularités proviennent du fait que le temps de corrélation de la force fluctuante, τ_c , a été pris nul (modélisation par une fonction de Dirac). Évidemment, un τ_c fini, si petit soit-il, arrondit les angles et supprime ces petits accidents.

Les résultats précédents permettent enfin de trouver la fonction d'auto-corrélation de la force totale apparaissant dans l'équation de Langevin, $\mathcal{F}(t)$, égale à $-\alpha v(t) + F(t)$. Un calcul simple donne :

$$\langle \mathcal{F}(t)\mathcal{F}(t') \rangle = -m^2\gamma D_v e^{-\gamma|t'-t|} + 2m^2 D_v \delta(t - t') \equiv g \left[-\frac{\gamma}{2} e^{-\gamma|t'-t|} + \delta(t - t') \right] . \quad (7.62)$$

L'intégrale sur t' (de $-\infty$ à $+\infty$) de $\langle \mathcal{F}(t)\mathcal{F}(t') \rangle$ est nulle : ceci assure la saturation de la vitesse aux grands temps et traduit la compensation entre une force intense à courte mémoire ($F(t)$) et une force plus faible à mémoire longue ($-\alpha v$). En effet, d'après (7.2) avec $F_{\text{ext}} = 0$, on a :

$$v(+\infty) - v(-\infty) = \frac{1}{m} \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \mathcal{F}(t') , \quad (7.63)$$

d'où :

$$\langle [v(+\infty) - v(-\infty)]^2 \rangle = \frac{1}{m^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \int_{-\infty}^{+\infty} dt'' \langle \mathcal{F}(t')\mathcal{F}(t'') \rangle . \quad (7.64)$$

En posant $\tau = t'' - t'$, ceci s'écrit :

$$\langle [v(+\infty) - v(-\infty)]^2 \rangle = \frac{1}{m^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \langle \mathcal{F}(0)\mathcal{F}(\tau) \rangle ; \quad (7.65)$$

l'intégrale sur τ est nulle, d'où l'on déduit que la variation de vitesse entre $\pm\infty$ est nulle avec probabilité 1 ((7.65) dit que la variance de $v(+\infty) - v(-\infty)$ est nulle : en fait, cette variable n'est donc pas distribuée et vaut zéro avec certitude¹⁸).

Établissons maintenant une relation importante entre réponse (linéaire) et fluctuation. L'admittance $A(\omega)$, réponse à une force extérieure harmonique, est donnée par l'équation (7.18). Elle s'écrit aussi :

$$A(\omega) = \frac{1}{m} \int_0^{+\infty} d\tau e^{-(\gamma+i\omega)\tau} . \quad (7.66)$$

L'exponentielle réelle est proportionnelle à la fonction de corrélation de la vitesse $\langle v(0)v(t) \rangle$; en utilisant $\gamma = (mD_v/k_B T)$ (voir (7.31)), il vient finalement :

$$A(\omega) = \frac{1}{k_B T} \int_0^{+\infty} d\tau \langle v(0)v(\tau) \rangle e^{-i\omega\tau} . \quad (7.67)$$

Cette équation, reliant très directement la réponse (linéaire) $A(\omega)$ à la dynamique des fluctuations d'équilibre de la vitesse, n'est que l'un des avatars du théorème de fluctuation-dissipation. Il est remarquable que la force de Langevin n'y apparaisse plus explicitement.

¹⁷ou par substitution dans (7.44) de l'expression (7.55).

¹⁸On peut y voir l'effet du Second Principe : il n'y a pas de moteur moléculaire avec une seule température.

7.4 Analyse harmonique de l'équation de Langevin

L'analyse précédente de l'équation de Langevin a été presque exclusivement consacrée à l'étude directe de la dynamique temporelle des diverses grandeurs caractérisant le mouvement d'une particule brownienne. Dans ce qui suit, on se place d'emblée dans l'espace des fréquences pour obtenir quelques résultats importants. Il est bien clair que la propriété pour l'équation de Langevin d'être *linéaire* joue un rôle déterminant pour cette analyse harmonique.

Soit $a(t)$ une fonction à valeurs aléatoires et admettons que cet aspect ne pose pas de problème pour la définition de sa transformée de Fourier¹⁹. On écrit ainsi :

$$A(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt a(t) e^{-i\omega t} \iff a(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt A(\omega) e^{+i\omega t} . \quad (7.68)$$

Puisque $a(t)$ prend des valeurs aléatoires, il en est évidemment de même de la fonction $A(\omega)$, dont les valeurs constituent l'ensemble des coefficients de Fourier de $a(t)$. Il est important de relier les propriétés temporelles de $a(t)$ au comportement en fréquence de $A(\omega)$.

Faisons l'hypothèse que a est un processus aléatoire stationnaire ; comme on l'a vu, ceci correspond physiquement à la situation où la "sauce" au sein de laquelle évolue la particule brownienne a été préparée depuis longtemps et n'est soumise à aucune influence variable dans le temps (comme un gradient temporel de température, par exemple) ; le bain est donc à l'équilibre. L'hypothèse de stationnarité signifie que toute fonction moyennée est indépendante du choix de ce que l'on appelle $t = 0$. Il en résulte que $\langle a(t) \rangle$ ne dépend pas du temps et que $\langle a(t)a(t') \rangle$ ne dépend que de la différence $t - t'$. Exploitions ceci pour en déduire des relations importantes à propos de $A(\omega)$.

Prenons d'abord la moyenne de la relation de définition de la transformation de Fourier (7.68) ; il vient :

$$\langle A(\omega) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle a(t) \rangle e^{-i\omega t} . \quad (7.69)$$

La moyenne $\langle a(t) \rangle$ ne dépend pas du temps ($\langle a(t) \rangle \equiv \langle a \rangle$) ; on en déduit :

$$\langle A(\omega) \rangle = 2\pi \langle a \rangle \delta(\omega) . \quad (7.70)$$

Si donc $a(t)$ est à moyenne nulle, on a tout simplement $\langle A(\omega) \rangle \equiv 0 \forall \omega$.

Écrivons maintenant que la fonction d'auto-corrélation de a ne dépend que de la différence des temps ; pour se placer dans un cadre tout à fait général, a est supposée à valeurs complexes et on définit précisément :

$$C_{aa}(t - t') = \langle a(t)a^*(t') \rangle . \quad (7.71)$$

En reportant l'expression intégrale (7.68) de $a(t)$, il vient :

$$\langle a(t)a^*(t + \tau) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega'}{2\pi} \langle A(\omega)A^*(\omega') \rangle e^{i\omega t} e^{-i\omega'(t+\tau)} . \quad (7.72)$$

Le premier membre ne doit pas dépendre de t ; c'est le cas si $\langle A(\omega)A^*(\omega') \rangle$ est proportionnel à $\delta(\omega - \omega')$; ainsi, pour un processus stationnaire on a :

$$\langle A(\omega)A^*(\omega') \rangle = \langle |A(\omega)|^2 \rangle \delta(\omega - \omega') . \quad (7.73)$$

Dans l'espace des fréquences, la décorrélation est maximale pour un processus stationnaire ; ceci permet en particulier de saisir l'importance pratique de l'analyse harmonique pour les processus aléatoires stationnaires. D'ailleurs, ce résultat se comprend bien physiquement : si deux fréquences ω_1 et ω_2 étaient corrélées, il en

¹⁹En particulier, il faudrait se soucier de savoir si $a(t)$ est de module sommable (condition suffisante). Divers trucs ou astuces (troncature aux grands temps, périodisation sur une grande échelle de temps, etc., puis passage à la limite) permettent de se tirer d'affaire. Ces complications inessentiels sont écartées dans la suite.

résulterait l'apparition de battements à $\omega_1 \pm \omega_2$ dans l'évolution en temps de la fonction de corrélation stationnaire C_{aa} , ce qui ne serait pas convenable. Revenant à (7.72), (7.73) donne :

$$\langle a(t)a^*(t+\tau) \rangle \equiv C_{aa}(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} (2\pi)^{-2} \langle |A(\omega)|^2 \rangle e^{-i\omega\tau} d\omega . \quad (7.74)$$

La quantité $(2\pi)^{-2} \langle |A(\omega)|^2 \rangle$ est usuellement notée²⁰ $J_a(\omega)$ et est appelée densité spectrale (ou encore : spectre de bruit). Avec cette définition, (7.74) s'écrit :

$$C_{aa}(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} J_a(\omega) e^{-i\omega\tau} d\omega . \quad (7.75)$$

Cette relation porte le nom de théorème de Wiener-Khintchine ; elle relie la fonction d'autocorrélation de a à la valeur quadratique moyenne de ses composantes de Fourier. La fonction d'auto-corrélation en $t = 0$ n'est autre que la valeur moyenne quadratique de a , $\langle a^2 \rangle$. Ainsi :

$$\langle a^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} J_a(\omega) d\omega . \quad (7.76)$$

Si $a(t)$ est à valeurs réelles, on a $A(\omega) = A^*(-\omega)$, donc $|A(\omega)|^2 = |A(-\omega)|^2$ et alors $J_a(\omega)$ est une fonction paire. Par exemple, si a désigne l'énergie E , on a :

$$\langle E^2 \rangle = 2 \int_0^{+\infty} J_E(\omega) d\omega . \quad (7.77)$$

$J_E(\omega)$ est la répartition en fréquence de l'énergie.

Illustrons ces relations générales dans le cas du mouvement Brownien, sans être maintenant dabs l'obligation de faire l'hypothèse d'un bruit blanc pour la force fluctuante $F(t)$; l'équation de Langevin (7.3) en l'absence de force extérieure est :

$$m \frac{dv}{dt} + \alpha v = F(t) \quad (7.78)$$

La transformée de Fourier de cette équation est, avec des notations évidentes²¹ :

$$im\omega V(\omega) + \alpha V(\omega) = \tilde{F}(\omega) \quad \Longleftrightarrow \quad V(\omega) = \frac{1}{im\omega + \alpha} \tilde{F}(\omega) . \quad (7.79)$$

On en déduit (voir (7.74)) la fonction d'autocorrélation de la vitesse :

$$C_{vv}(\tau) = (2\pi)^{-2} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle |V(\omega)|^2 \rangle e^{-i\omega\tau} d\omega = (2\pi)^{-2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\langle |\tilde{F}(\omega)|^2 \rangle}{m^2\omega^2 + \alpha^2} e^{-i\omega\tau} d\omega . \quad (7.80)$$

$|\tilde{F}(\omega)|^2$ est une fonction paire puisque la force $F(t)$ est à valeurs réelles. En termes des densités spectrales ($\langle |\tilde{F}(\omega)|^2 \rangle = 4\pi^2 J_F(\omega)$), on a :

$$C_{vv}(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{J_F(\omega)}{m^2\omega^2 + \alpha^2} e^{-i\omega\tau} d\omega \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} J_v(\omega) e^{-i\omega\tau} d\omega , \quad (7.81)$$

d'où ($\alpha/m = \tau_R$) :

$$J_v(\omega) = \frac{1}{m^2} \frac{1}{\omega^2 + \tau_R^{-2}} J_F(\omega) . \quad (7.82)$$

L'expression (7.80) de $C_{vv}(t)$ montre que sa transformée de Fourier est le produit d'une lorentzienne et du spectre $J_F(\omega)$. Il en résulte que $C_{vv}(t)$, qui décrit la dynamique des fluctuations d'équilibre de la vitesse, est la convolution d'une exponentielle réelle décroissante et de la transformée de Fourier inverse de $J_F(\omega)$. Dans la limite $\tau_c = 0$, la densité spectrale de la force, $J_F(\omega)$, est constante :

$$\begin{aligned} \langle \tilde{F}(\omega)\tilde{F}(\omega') \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} dt \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \langle F(t)F(t') \rangle e^{-i\omega t} e^{+i\omega' t'} = g \int_{-\infty}^{+\infty} dt \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \delta(t-t') e^{-i\omega t} e^{+i\omega' t'} \\ &= 2\pi g \delta(\omega - \omega') \quad \Longleftrightarrow \quad J_F = \frac{g}{2\pi} \quad (\tau_c = 0 \text{ i. e. bruit blanc}) \end{aligned} \quad (7.83)$$

²⁰C'est la définition usuelle, voir par exemple [13].

²¹ $\tilde{F}(\omega)$ est la transformée de Fourier de la force fluctuante $F(t)$.

En réalité, la fonction J_F n'est pas strictement plate mais a une largeur finie, de l'ordre de τ_c^{-1} , puisque $\langle F(t)F(t') \rangle$ n'est pas strictement un δ : en ce sens, on peut dire que la transformée de Fourier de $C_{vv}(t)$ est une lorentzienne "apodisée" [13], $C_{vv}(t)$ étant elle-même une toile de tente légèrement arrondie. En tout cas, la fonction de corrélation s'écrit comme l'intégrale de convolution :

$$C_{vv}(t) = \frac{g\tau_R}{2m^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dt' e^{-|t'|/\tau_R} \delta(t-t') \quad (7.84)$$

et, tenant compte de la relation de définition de D_v (7.27) et de $\tau_R = \gamma^{-1}$, on retrouve bien l'expression (7.55).

Écrivons maintenant les relations de fluctuation-dissipation dans l'espace des fréquences. Partant de (7.35), on a :

$$\gamma = \frac{1}{mk_B T} \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \langle F(t)F(t+\tau) \rangle = \frac{1}{2mk_B T} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega J_F(\omega) e^{-i\omega\tau} = \frac{\pi}{mk_B T} J_F(0) \quad (7.85)$$

soit :

$$\gamma = \frac{\pi}{mk_B T} J_F(0) \quad \Longleftrightarrow \quad J_F(0) = \frac{1}{\pi} m\gamma k_B T \quad (7.86)$$

Ceci signifie que la valeur du spectre de bruit à l'origine est fixé entièrement par la dissipation γ et la température. Ceci est l'équivalent du théorème de Nyquist. En effet, pour l'analogie électrique déjà mentionnée (voir (7.9) avec $V_{\text{ext}} = 0$), soit :

$$L \frac{dI}{dt} = -RI + v(t) \quad (7.87)$$

où RI est la partie systématique et $v(t)$ la tension fluctuante, la correspondance avec l'équation de Langevin est :

$$I \longleftrightarrow v \quad , \quad L \longleftrightarrow m \quad , \quad R \longleftrightarrow \alpha = m\gamma \quad , \quad v(t) \longleftrightarrow F(t) \quad (7.88)$$

Avec ce dictionnaire, la relation (7.86) entre la densité spectrale statique et le coefficient de frottement s'écrit :

$$J_v(0) = \frac{1}{\pi} R k_B T \quad (7.89)$$

et c'est cette égalité qui est connue, en électricité, sous le nom de théorème de Nyquist. De la température et de la résistance, on déduit immédiatement la valeur du spectre de bruit de tension à fréquence nulle. Par ailleurs, toutes les relations établies plus haut pour les fluctuations des grandeurs dynamiques de la particule brownienne se transposent au circuit électrique. Ainsi par exemple, les fluctuations statiques d'intensité se déduisent de $m\langle v^2 \rangle = k_B T$ soit d'après (7.88) :

$$\langle I^2 \rangle = \frac{k_B T}{L} \quad (7.90)$$

De même, la corrélation entre intensité et tension fluctuante est (voir (7.61)) :

$$\langle I(t)v(t') \rangle = \frac{g}{L} Y(t-t') e^{-(R/L)(t-t')} \quad (7.91)$$

où g caractérise maintenant la corrélation de la tension fluctuante :

$$g = \int_{-\infty}^{+\infty} \langle v(t)v(t') \rangle dt' \quad (7.92)$$

7.5 La contribution d'Einstein

En 1905²², Einstein proposa une description du Mouvement Brownien [31] reposant sur un argument constituant de fait les prémices de la démarche plus formelle qui sera entreprise dans le chapitre suivant et qui conduit à l'équation de Fokker - Planck. En essence et en résumé, la contribution fondamentale d'Einstein est la suivante.

²² *Annus mirabilis* dans la production d'A. Einstein : article sur la Relativité Restreinte, explication de l'effet photo-électrique et mémoire sur le Mouvement Brownien !

Toujours à $d = 1$, soit une particule pouvant se déplacer aléatoirement en effectuant un saut d'amplitude $\Delta \in \mathbb{R}$ au bout de chaque intervalle de temps de durée τ . Soit $\phi(\Delta)$ la distribution (densité de probabilité) normalisée des incréments de la coordonnée d'une particule brownienne entre deux instants t et $t + \tau$:

$$\phi(\Delta) d\Delta = \text{Prob} [x(t + \tau) - x(t) \in [\Delta, \Delta + d\Delta]] . \quad (7.93)$$

La distribution ϕ est paire, la particule ayant autant de chance d'aller à droite qu'à gauche :

$$\phi(-\Delta) = \phi(\Delta) . \quad (7.94)$$

Par ailleurs, soit $f(x, t)$ la densité de particules au point x à l'instant t . Le nombre de particules entre les abscisses $[x, x + dx]$ à l'instant t est donc $f(x, t)dx$. À l'instant $t + \tau$, une particule se retrouve en x si elle était certainement en $x - \Delta$ à l'instant t ; si donc l'accroissement avait la valeur certaine Δ , on aurait :

$$f(x, t + \tau) dx = f(x - \Delta, t) dx , \quad (7.95)$$

exprimant le fait que si Δ est certain, la distribution de position à l'instant $t + \tau$ est simplement la distribution à l'instant t translatée en bloc de Δ . En réalité, l'accroissement Δ est distribué suivant la loi ϕ ; en faisant la somme de toutes les probabilités associées aux événements mutuellement exclusifs, il vient :

$$f(x, t + \tau) dx = \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \phi(\Delta) f(x - \Delta, t) d\Delta \right) dx . \quad (7.96)$$

Einstein suppose maintenant que, compte tenu de la petitesse de l'intervalle de temps τ et des accroissements Δ les plus typiques²³, il est licite de faire des développements limités :

$$f(x, t + \tau) = f(x, t) + \tau \frac{\partial f}{\partial t} + \dots , \quad f(x - \Delta, t) = f(x, t) - \Delta \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\Delta^2}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \dots \quad (7.97)$$

En reportant ces développements dans l'équation (7.96), on obtient :

$$f(x, t) + \tau \frac{\partial f}{\partial t} + \dots = \int_{-\infty}^{+\infty} [f(x, t) - \Delta \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\Delta^2}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \dots] \phi(\Delta) d\Delta . \quad (7.98)$$

En tenant compte de la normalisation de ϕ et de sa parité, en posant :

$$D = \frac{1}{2\tau} \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta^2 \phi(\Delta) d\Delta \quad (7.99)$$

et en laissant tomber tous les termes \dots , Einstein trouve :

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \quad (7.100)$$

qui n'est autre que l'équation de diffusion ordinaire déduite de la loi de Fick exprimant la proportionnalité entre courant et gradient de concentration²⁴. La solution de (7.100) avec la condition initiale $f(x, t = 0) = \delta(x - x_0)$ est bien connue ; elle s'écrit :

$$f(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}} . \quad (7.101)$$

(7.100) est la forme la plus simple d'une équation plus générale appelée équation de Fokker - Planck qui sera discutée dans le chapitre suivant. La démarche d'Einstein, et notamment le développement (7.98), produisant (7.100) contient la substance essentielle de ce qui sera alors appelé développement de Kramers - Moyal.

Remarque

L'argument d'Einstein suppose que l'intégrale définissant la constante de diffusion, (7.99), existe et est finie. En d'autres termes, la loi de distribution ϕ doit être une loi étroite, nantie d'un second moment fini. Dans le cas contraire (loi large, par exemple lorentzienne, ou plus généralement loi de Lévy), la constante D est infinie. C'est le symptôme d'une diffusion anormale, où l'écart quadratique augmente plus vite que t ($\Delta x^2 \sim t^\alpha$, $\alpha > 1$) ; dans ce cas, on qualifie le régime de *surdiffusif*. On connaît aussi des exemples

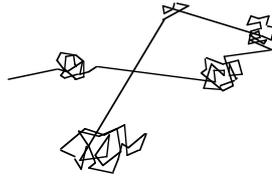


Figure 7.2: Allure d'une marche de Lévy quand la longueur des sauts est distribuée suivant une loi large.

contraires ($\Delta x^2 \sim t^\beta$, $\beta < 1$, soit formellement $D = 0$, ce sont les régimes dits sous-diffusifs) – alors D n'est pas donné par une intégrale telle que (7.99), laquelle ne saurait être nulle.

Ces anomalies sont rencontrées pour des marches au hasard généralisant le mouvement Brownien usuel, réalisées notamment dans les milieux fortement désordonnés (marche au hasard dans un milieu aléatoire). La surdiffusion est obtenue systématiquement pour les marches de Lévy, où ϕ est en effet une loi large : alors que le mouvement Brownien ordinaire donne, dans le plan par exemple, des trajectoires formant des pelotes dont la taille augmente typiquement comme $t^{1/2}$, les marches de Lévy sont des pelotes bien séparées reliées par des segments de grande longueur : comme ϕ est large, la probabilité d'avoir un saut de grande longueur n'est pas négligeable – quoique relativement faible (pertinence des événements rares). Au total, la taille du domaine occupé par la trajectoire augmente *plus vite* que $t^{1/2}$ (voir fig. 7.2).

²³Ceci revient à faire une hypothèse de diffusion *lente*, que l'on formalisera plus précisément dans le chapitre suivant.

²⁴La loi de Fick $J = -D \frac{\partial f}{\partial x}$, alliée à l'équation de conservation $\frac{\partial f}{\partial t} + \text{div } J = 0$, donne immédiatement (7.100).

Chapitre 8

Equation maîtresse et équation de Fokker - Planck

Ce chapitre est consacré à la présentation de deux équations fondamentales permettant de décrire l'évolution des lois de probabilités relatives à un processus aléatoire Markovien. Le chapitre précédent mettait l'accent sur la description précise de la valeur moyenne de certaines grandeurs (position, écart quadratique, ...). Il s'agit maintenant d'obtenir l'information maximale possible dans un cadre probabiliste, c'est-à-dire de déterminer les lois de probabilités elles-mêmes, pour décrire l'évolution temporelle d'un système hors d'équilibre obéissant à une dynamique markovienne. On dérive ici les deux équations fondamentales, en précisant à la fois la portée et la généralité. À titre d'illustration, ce chapitre se termine par des applications au mouvement Brownien, concernant la distribution de vitesse dans le cas général, et celle de la position dans la limite du frottement fort. Les distributions de probabilité ainsi obtenues permettent de calculer *toutes* les valeurs moyennes, dont certaines ont été trouvées directement au chapitre précédent.

8.1 Notions élémentaires sur les processus stochastiques classiques

8.1.1 Processus discrets et processus continus

Soit une variable aléatoire y susceptible des valeurs discrètes $\{y_n\} \equiv Y$. Effectuons une succession de tirages aux instants $t_1 < t_2 < \dots < t_n$ produisant successivement les valeurs y_1, y_2, \dots, y_n . La suite de ces valeurs obtenues aux différents instants constitue une *réalisation* du processus stochastique (aléatoire) y_t .

La caractérisation d'un tel processus nécessite *a priori* la connaissance des probabilités de réalisation de telles suites. On est ainsi conduit à introduire :

- $P_1(y_1, t_1)$, probabilité de trouver la valeur y_1 à l'instant t_1
- $P_2(y_1, t_1; y_2, t_2)$, probabilité conjointe d'avoir la valeur y_1 à l'instant t_1 et la valeur y_2 à l'instant t_2 , avec $t_1 < t_2$

et ainsi de suite. Un processus aléatoire est complètement déterminé si on connaît toutes les probabilités $P_n(y_1, t_1, y_2, t_2, \dots, y_n, t_n)$, $n = 1, 2, 3, \dots$. En tant que telles, ces quantités sont positives et normalisées à l'unité :

$$P_n(y_1, t_1, y_2, t_2, \dots, y_n, t_n) > 0, \quad \sum_{y_1 \in Y} \sum_{y_2 \in Y} \dots \sum_{y_n \in Y} P_n(y_1, t_1, \dots, y_n, t_n) = 1. \quad (8.1)$$

La sommation sur toutes les possibilités de résultat à l'instant t_n donne la probabilité de la suite $(y_1, y_2, \dots, y_{n-1})$ aux instants antérieurs ; d'où la relation :

$$\sum_{y_n \in Y} P_n(y_1, t_1, y_2, t_2, \dots, y_n, t_n) = P_{n-1}(y_1, t_1, y_2, t_2, \dots, y_{n-1}, t_{n-1}) . \quad (8.2)$$

Plus généralement, si on somme sur toutes les valeurs possibles y_k à un instant intermédiaire quelconque t_k , on obtient :

$$\sum_{y_k \in Y} P_n(y_1, t_1, y_2, t_2, \dots, y_n, t_n) = P_{n-1}(y_1, t_1, \dots, y_{k-1}, t_{k-1}, y_{k+1}, t_{k+1}, \dots, y_n, t_n) . \quad (8.3)$$

Une fois connues toutes les probabilités $\{P_n\}_{n=1,2,3,\dots}$, il est possible d'évaluer toutes les grandeurs moyennes relatives à ce processus ; par exemple, pour une fonction $\Omega(y)$ quelconque, on trouve la valeur moyenne, à l'instant t_1 , en calculant :

$$\sum_{y_1 \in Y} P_1(y_1, t_1) \Omega(y_1) \equiv \langle \Omega(y) \rangle (t_1) . \quad (8.4)$$

De la même façon, pour une fonction $\Psi(y_1, y_2)$, dépendant des valeurs prises par y aux instants t_1 et t_2 , on a :

$$\sum_{y_1 \in Y} \sum_{y_2 \in Y} P_2(y_1, t_1, y_2, t_2) \Psi(y_1, y_2) \equiv \langle \Psi(y_1, y_2) \rangle (t_1, t_2) . \quad (8.5)$$

Ces notions se généralisent au cas où la variable aléatoire y prend des valeurs continues dans un ensemble dense Y . Alors, les P_n sont des densités de probabilités satisfaisant les relations :

$$\int_{y_n \in Y} dy_n P_n(y_1, t_1, y_2, t_2, \dots, y_n, t_n) = P_{n-1}(y_1, t_1, y_2, t_2, \dots, y_{n-1}, t_{n-1}) . \quad (8.6)$$

$$\int_{y_1 \in Y} dy_1 \int_{y_2 \in Y} dy_2 \dots \int_{y_n \in Y} dy_n P_n(y_1, t_1, \dots, y_n, t_n) = 1 . \quad (8.7)$$

Il convient de remarquer que l'aspect continu des valeurs prises par la variable y ne signifie pas pour autant que le processus y_t est différentiable (admet une dérivée) par rapport au temps t . D'un autre côté, il importe de se souvenir que, en Physique, la représentation d'une grandeur par une variable continue est toujours le résultat d'un processus de limite, modélisation extrême venant simplifier les écritures : on ne peut en effet diviser à l'infini le temps, l'espace, la matière¹, etc. La description mathématique précise de grandeurs aléatoires continues pose parfois des problèmes techniques : en cas de difficulté, on reviendra à une représentation discrète (soit en temps, soit en espace – au sens large), point de départ d'une éventuelle opération de *coarse-graining* (munie, si nécessaire, des bons *cut-off*) conduisant finalement à une description quasi-continue, en principe dénuée d'ambiguïtés si le problème physique est bien posé.

Un processus aléatoire est dit stationnaire si toutes les probabilités conjointes P_n sont invariantes dans toute translation en temps ; pour un tel processus :

$$P_n(y_1, t_1 + \tau, y_2, t_2 + \tau, \dots, y_n, t_n + \tau) = P_n(y_1, t_1, y_2, t_2, \dots, y_n, t_n) , \quad (8.8)$$

où τ est un intervalle de temps quelconque. En prenant $\tau = -t_1$, il vient :

$$P_n(y_1, t_1, y_2, t_2, \dots, y_n, t_n) = P_n(y_1, 0, y_2, t_2 - t_1, \dots, y_n, t_n - t_1) . \quad (8.9)$$

En particulier, la probabilité P_1 est indépendante du temps :

$$P_1(y_1, t_1) = P_1(y_1, 0) \equiv P_1(y_1) , \quad (8.10)$$

et P_2 ne dépend que de la différence des temps :

$$P_2(y_1, t_1, y_2, t_2) = P_2(y_1, 0, y_2, t_2 - t_1) \equiv P_2(y_1, y_2, t_2 - t_1) . \quad (8.11)$$

¹ni les charges électriques !

À partir de $P_1(y_1, t_1)$ et $P_2(y_1, t_1, y_2, t_2)$, on peut définir la probabilité *conditionnelle*, $W_1(y_2, t_2|y_1, t_1)$: c'est la probabilité pour que l'on ait y_2 à l'instant t_2 sachant que l'on a eu y_1 à l'instant t_1 . On a donc, par définition de P_1 , P_2 et W_1 :

$$P_2(y_1, t_1, y_2, t_2) = W_1(y_2, t_2|y_1, t_1) P_1(y_1, t_1) . \quad (8.12)$$

W_1 peut être considérée comme une probabilité de *transition* : c'est la probabilité pour que le système, étant parvenu en y_1 à l'instant t_1 , aille (transite) dans l'état y_2 à l'instant t_2 . Sommons l'équation (8.12) sur toutes les valeurs possibles de y à l'instant t_2 ; par (8.2) le premier membre de (8.12) donne $P_1(y_1, t_1)$, d'où :

$$P_1(y_1, t_1) = \sum_{y_2 \in Y} W_1(y_2, t_2|y_1, t_1) P_1(y_1, t_1) . \quad (8.13)$$

On voit sur (8.13) la condition de normalisation pour la probabilité conditionnelle W_1 :

$$\sum_{y_2 \in Y} W_1(y_2, t_2|y_1, t_1) = 1 . \quad (8.14)$$

Ceci signifie tout simplement que le processus continue à "exister" après l'instant t_1 : quelle que soit la valeur fixée y_1 réalisée à t_1 , la somme des probabilités de trouver n'importe quelle valeur pour y (égale ou différente de y_1) vaut l'unité ; en d'autres termes, après l'instant t_1 , une réalisation de y est certaine. D'un autre côté, intégrons (8.12) sur toutes les valeurs "intermédiaires" y_1 de y . Le premier membre est la probabilité d'avoir y_2 à l'instant t_2 , quelle que soit la valeur de Y à t_1 : c'est donc $P_1(y_2, t_2)$:

$$P_1(y_2, t_2) = \sum_{y_1 \in Y} W_1(y_2, t_2|y_1, t_1) P_1(y_1, t_1) . \quad (8.15)$$

De la même façon, on peut définir la probabilité conditionnelle $W_2(y_3, t_3|y_1, t_1, y_2, t_2)$ pour que, ayant trouvé y_1 à t_1 , puis y_2 à t_2 , on trouve y_3 à t_3 ; par définition, on a donc :

$$P_3(y_1, t_1, y_2, t_2, y_3, t_3) = W_2(y_3, t_3|y_1, t_1, y_2, t_2) W_1(y_2, t_2|y_1, t_1) P_1(y_1, t_1) . \quad (8.16)$$

Intégrons les deux membres de cette égalité sur y_2 , valeurs possibles de y à l'instant "intermédiaire" t_2 ; par (8.3) le premier membre produit $P_2(y_1, t_1, y_3, t_3)$ de sorte que :

$$P_2(y_1, t_1, y_3, t_3) = \left[\sum_{y_2 \in Y} W_2(y_3, t_3|y_1, t_1, y_2, t_2) W_1(y_2, t_2|y_1, t_1) \right] P_1(y_1, t_1) . \quad (8.17)$$

Mais, par ailleurs, selon (8.12) :

$$P_2(y_1, t_1, y_3, t_3) = W_1(y_3, t_3|y_1, t_1) P_1(y_1, t_1) , \quad (8.18)$$

d'où :

$$W_1(y_3, t_3|y_1, t_1) = \sum_{y_2 \in Y} W_2(y_3, t_3|y_1, t_1, y_2, t_2) W_1(y_2, t_2|y_1, t_1) . \quad (8.19)$$

En modifiant les indices, il vient finalement la relation de chaîne fondamentale :

$$W_1(y_2, t_2|y_1, t_1) = \sum_{y' \in Y} W_2(y_2, t_2|y_1, t_1, y', t') W_1(y', t'|y_1, t_1) \quad (t_1 < t' < t_2) . \quad (8.20)$$

Toutes ces définitions se généralisent aisément à n quelconque ; ainsi, par exemple, on a :

$$P_n(y_1, t_1, \dots, y_n, t_n) = W_{n-1}(y_n, t_n|y_1, t_1, y_2, t_2, \dots, y_{n-1}, t_{n-1}) \dots \\ \dots W_2(y_3, t_3|y_1, t_1, y_2, t_2) W_1(y_2, t_2|y_1, t_1) P_1(y_1, t_1) . \quad (8.21)$$

Pour un processus stationnaire, la relation de définition de la probabilité conditionnelle (8.12) devient, après déplacement de t_1 :

$$P_2(y_1, 0, y_2, t_2 - t_1) = W_1(y_2, t_2 - t_1|y_1, 0) P_1(y_1, 0) , \quad (8.22)$$

ce que l'on écrit plus simplement :

$$P_2(y_1, y_2, t) = W_1(y_2, t|y_1) P_1(y_1) . \quad (8.23)$$

8.1.2 Processus de Markov

Il est clair que la détermination complète d'un processus aléatoire quelconque nécessite une information énorme, puisqu'il faut connaître toutes les probabilités conjointes P_n . En pratique, on ne sait quasiment rien faire sans hypothèse supplémentaire, d'où la nécessité d'introduire des classes de processus caractérisés par des propriétés simplificatrices permettant effectivement de travailler. De loin, la classe la plus importante est celle des processus de Markov.

Un processus stochastique est dit de Markov si la probabilité conditionnelle d'ordre n , W_n , satisfait la relation de définition :

$$W_n(y_{n+1}, t_{n+1} | y_1, t_1, y_2, t_2, \dots, y_n, t_n) = W_1(y_{n+1}, t_{n+1} | y_n, t_n) , \quad (8.24)$$

dont l'interprétation est simple ; la relation (8.24) signifie que le système, une fois arrivé en y_n à l'instant t_n après être passé successivement en y_1, y_2, \dots, y_n , évolue en y_{n+1} à l'instant suivant t_{n+1} d'une façon qui ne dépend *que* de y_n . En d'autres termes, l'évolution à partir d'un instant donné ne dépend explicitement que de la situation à cet instant et non de toute l'histoire antérieure ; ceci traduit une relative "amnésie", qui n'est pas totale puisque, de proche en proche, le souvenir du passé n'est jamais effacé.

Une telle propriété conduit à une simplification considérable. En effet, reportant cette définition dans l'équation exprimant la probabilité conjointe P_n en fonction des probabilités conditionnelles (8.21), il n'apparaît plus, par construction, que le produit des probabilités conditionnelles *d'ordre 1*, W_1 :

$$P_n(y_1, t_1, \dots, y_n, t_n) = \left[\prod_{p=1}^{n-1} W_1(y_{p+1}, t_{p+1} | y_p, t_p) \right] P_1(y_1, t_1) . \quad (8.25)$$

Pour un processus de Markov, par définition, il n'y a donc que *deux* quantités fondamentales desquelles tout est déductible :

- la probabilité P_1
- la probabilité conditionnelle (de transition) W_1 .

À elles seules, elles déterminent le processus stochastique dans son intégralité. En notant désormais respectivement P et W ces deux fonctions, la probabilité conjointe d'un processus de Markov s'exprime explicitement sous la forme :

$$P_n(y_1, t_1, \dots, y_n, t_n) = W(y_n, t_n | y_{n-1}, t_{n-1}) W(y_{n-1}, t_{n-1} | y_{n-2}, t_{n-2}) \dots W(y_2, t_2 | y_1, t_1) P(y_1, t_1) . \quad (8.26)$$

On voit bien sur cette écriture comment se déroule un processus de Markov : compte tenu de la mémoire courte (l'évolution à partir d'un instant donné ne dépend explicitement que de l'état à cet instant, en aucune façon du passé), les probabilités conjointes d'une succession de valeurs s'obtiennent de proche en proche par une articulation d'un point à l'autre. On emploie souvent l'expression "chaîne" de Markov : l'image des maillons est manifestement bien choisie. La corrélation statistique s'articule d'une étape à l'autre et, bien évidemment, deux points arbitrairement distants dans le temps restent corrélés entre eux. Il est important de retenir que c'est *l'évolution* à partir d'un certain temps qui ne dépend que du présent, pas du passé : à un instant donné, l'état présent dépend, de proche en proche en remontant la chaîne dans le passé, de l'état à une époque arbitrairement ancienne.

Pour un processus de Markov, l'équation (8.20) prend maintenant la forme plus simple :

$$W(y_2, t_2 | y_1, t_1) = \sum_{y' \in Y} W(y_2, t_2 | y', t') W(y', t' | y_1, t_1) \quad (t_1 < t' < t_2) , \quad (8.27)$$

ou, dans le cas d'une variable aléatoire prenant des valeurs denses :

$$W(y_2, t_2 | y_1, t_1) = \int_{y' \in Y} dy' W(y_2, t_2 | y', t') W(y', t' | y_1, t_1) \quad (t_1 < t' < t_2) . \quad (8.28)$$

Sous une forme ou sous une autre, cette équation est dite de Smoluchowski-Chapman-Kolmogorov (SCK). Elle impose une condition extrêmement forte à la probabilité conditionnelle d'un processus de Markov. Cette contrainte très rigide ne doit pas surprendre : l'hypothèse markovienne est une hypothèse très forte venant considérablement simplifier la description du processus aléatoire.

Dans le cas d'un processus de Markov stationnaire, $P(y, t) \equiv P(y)$ et $W(y', t'|y, t) = W(y', t - t'|y, 0) \equiv W(y', t - t'|y)$, il vient donc :

$$P_n(y_1, t_1, \dots, y_n, t_n) = W(y_n, t_n - t_1 | y_{n-1}) \dots W(y_2, t_2 - t_1 | y_1) P(y_1) . \quad (8.29)$$

Remarque

On note la ressemblance entre l'équation (8.28) et la relation quantique fondamentale pour les amplitudes :

$$\langle \psi_2, t_2 | \psi_1, t_1 \rangle = \int d\psi' \langle \psi_2, t_2 | \psi' \rangle \langle \psi' | \psi_1, t_1 \rangle , \quad (8.30)$$

obtenue en injectant la relation de fermeture au milieu du produit scalaire $\langle \psi_2, t_2 | \psi_1, t_1 \rangle$. La ressemblance ne doit toutefois pas abuser. Dans (8.28), on combine des *probabilités*, grandeurs essentiellement positives. Au contraire, dans le cas quantique, on additionne des *amplitudes de probabilité*, qui sont essentiellement complexes et traduisent la spécificité quantique dans toute sa plénitude : les différents "chemins" empruntés par une particule quantique peuvent interférer entre eux. Les interprétations de (8.28) et de (8.30) en terme d'espace - temps sont donc totalement différentes.

8.2 Equation maîtresse

Soit un système dont on sait que, à l'instant t_0 , une propriété donnée Υ prend la valeur y avec la (densité de) probabilité $\phi_0(y)$; dans un contexte probabiliste, cette fonction contient l'information complète initiale sur le système. En d'autres termes, raisonnant sur un ensemble de systèmes identiques, la fraction d'entre eux où le paramètre physique Υ a précisément la valeur y à δy près est égale à $\phi_0(y)\delta y$. La question qui vient alors à l'esprit est : que vont devenir ces systèmes, c'est-à-dire que vaut la fonction de répartition donnant les probabilités de trouver une valeur y à l'instant t , fonction que l'on note naturellement $p(y, t)$? Comment évolue dans le temps la répartition initiale ? Compte tenu de l'information de départ supposée donnée, on devra, tôt ou tard, écrire que la fonction $p(y, t)$ se confond, à l'instant t_0 , avec la fonction prescrite $\phi_0(y)$, ce qui fixera la condition initiale :

$$p(y, t = t_0) = \phi_0(y) . \quad (8.31)$$

La réponse à ces questions passe d'abord par l'établissement d'une équation d'évolution dans le temps pour $p(y, t)$ suivie de sa résolution compte tenu de la condition initiale (8.31). Il est clair que cette équation doit être du *premier* ordre par rapport au temps ; dans le cas contraire, la question ainsi posée ne pourrait recevoir de réponse. Sous l'hypothèse markovienne, l'équation (SCK) ((8.27) ou (8.28)) permet d'écrire cette équation d'évolution, dont la simplicité (au moins formelle) repose crucialement sur cette hypothèse ; c'est bien cette dernière qui permet de décomposer l'évolution entre t_0 et t en une succession d'étapes dont chacune est, en quelque sorte, un nouveau point de départ.

La répartition $p(y, t)$ s'obtient en sommant, à partir de l'état initial, sur toutes les valeurs possibles au départ ; en vertu de (8.15), on a :

$$p(y, t) = \sum_{y_0 \in Y} W(y, t | y_0, t_0) p(y_0, t_0) . \quad (8.32)$$

De la même façon, on peut écrire :

$$p(y, t + \Delta t) = \sum_{y_0 \in Y} W(y, t + \Delta t | y_0, t_0) p(y_0, t_0) . \quad (8.33)$$

L'hypothèse Markovienne va permettre de relier directement $p(y, t + \Delta t)$ à $p(y, t)$ en utilisant l'équation (SCK), (8.27) ou (8.28) ; en choisissant t comme instant intermédiaire où la valeur y' est réalisée, c'est à dire en prenant $t' = t$ dans (8.27) :

$$W(y, t + \Delta t | y_0, t_0) = \sum_{y' \in Y} W(y, t + \Delta t | y', t) W(y', t | y_0, t_0) \quad (t_0 < t < t + \Delta t) , \quad (8.34)$$

il vient, d'après (8.33) :

$$p(y, t + \Delta t) = \sum_{y_0 \in Y} \sum_{y' \in Y} W(y, t + \Delta t | y', t) W(y', t | y_0, t_0) p(y_0, t_0) . \quad (8.35)$$

La sommation sur y_0 des deux facteurs de droite reconstruit précisément $p(y', t)$, de sorte que :

$$p(y, t + \Delta t) = \sum_{y' \in Y} W(y, t + \Delta t | y', t) p(y', t) , \quad p(y, t = t_0) = \phi_0(y) . \quad (8.36)$$

Cette équation établit un lien direct simple entre $p(y', t)$ et $p(y, t + \Delta t)$ pour un processus parti de $\phi_0(y)$ à l'instant t_0 , mais sans mention *explicite* de l'état initial. En définitive, la quantité W , probabilité de transition, engendre de proche en proche l'état à l'instant $t + \Delta t$ à partir de l'instant t .

Remarque

Il est important de bien réaliser que la relation directe (8.36) ne tient que pour un processus de Markov ; c'est évident, puisqu'elle résulte de l'application de l'équation de Smoluchovski-Chapman-Kolmogorov, mais il est utile pour s'en mieux convaincre d'examiner ce qui se passe dans le cas d'un processus quelconque. Dans le cas général, on peut toujours écrire (8.32) et (8.33), soit, par définition de W_1 en rétablissant l'indice inférieur 1 pour la clarté :

$$p(y, t) = \sum_{y_0 \in Y} W_1(y, t | y_0, t_0) p(y_0, t_0) , \quad (8.37)$$

et :

$$p(y, t + \Delta t) = \sum_{y_0 \in Y} W_1(y, t + \Delta t | y_0, t_0) p(y_0, t_0) . \quad (8.38)$$

En revanche, c'est maintenant l'équation (8.20) qu'il faut utiliser :

$$W_1(y, t + \Delta t | y_0, t_0) = \sum_{y' \in Y} W_2(y, t + \Delta t | y_0, t_0, y', t) W_1(y', t | y_0, t_0) , \quad (8.39)$$

d'où, en reportant dans (8.38) :

$$p(y, t + \Delta t) = \sum_{y_0 \in Y} \sum_{y' \in Y} W_2(y, t + \Delta t | y_0, t_0, y', t) W_1(y', t | y_0, t_0) p(y_0, t_0) . \quad (8.40)$$

Maintenant, à cause de la dépendance de W_2 par rapport à y_0 , on ne peut plus faire apparaître simplement $p(y', t)$ par sommation sur y_0 du produit des deux facteurs situés à droite.

L'équation (8.36) est donc bien une conséquence de l'hypothèse markovienne, même si à première vue, elle ressemble à la relation (8.15) valable pour tout processus, markovien ou non. Elle fait explicitement référence à l'état de départ, alors que (8.15) se borne à énoncer un bilan de probabilité entre deux instants quelconques, sans mention *explicite* d'aucune condition initiale.

Revenons au cas markovien et à l'équation (8.36) qui résulte de cette hypothèse. Afin de rendre les notations plus claires, introduisons explicitement les valeurs (discrètes) y_n que peut prendre l'aléatoire y et posons :

$$p(y_n, t) \equiv p_n(t) , \quad W(y_n, t + \Delta t | y_m, t) \equiv W_{nm}(t, \Delta t) . \quad (8.41)$$

La relation de normalisation (8.14) pour la probabilité conditionnelle s'écrit ici :

$$\sum_n W_{nm}(t, \Delta t) = 1 \iff \sum_m W_{mn}(t, \Delta t) = 1 , \quad (8.42)$$

tandis que (8.36) devient :

$$p_n(t + \Delta t) = \sum_m W_{nm}(t, \Delta t) p_m(t) . \quad (8.43)$$

En retranchant $p_n(t)$, puis en divisant par Δt :

$$\frac{1}{\Delta t} [p_n(t + \Delta t) - p_n(t)] = \frac{1}{\Delta t} \left[\sum_m W_{nm}(t, \Delta t) p_m(t) - p_n(t) \right] . \quad (8.44)$$

Utilisons maintenant l'équation de normalisation (8.42) pour écrire 1 en facteur implicite du deuxième terme de la sommation ; il vient ainsi :

$$\frac{1}{\Delta t} [p_n(t + \Delta t) - p_n(t)] = \frac{1}{\Delta t} \left[\sum_m W_{nm}(t, \Delta t) p_m(t) - \sum_m W_{mn}(t, \Delta t) p_n(t) \right] . \quad (8.45)$$

Supposons maintenant que, quand Δt tend vers zéro, le rapport $W_{nm}(t, \Delta t)/\Delta t$ a une limite finie notée w_{nm} ; ces quantités sont donc des probabilités de transition par unité de temps². À la limite, on obtient :

$$\frac{dp_n}{dt} = \sum_m w_{nm} p_m(t) - \sum_m w_{mn} p_n(t) \quad (n = 1, 2, \dots) . \quad (8.46)$$

Ceci constitue l'équation maîtresse³, dont l'interprétation est évidente : la variation du nombre de systèmes dans l'état n (où l'aléatoire y prend la valeur y_n) est due à l'arrivée de systèmes initialement dans l'état m (premier terme) et au départ de systèmes initialement dans l'état n (deuxième terme)⁴. Il s'agit donc clairement d'une équation de *bilan*, ou de conservation : le second membre est l'opposé du courant issu de l'état n . On vérifie sans peine la normalisation des probabilités à tout instant, en calculant la dérivée de la somme des $p_n(t)$ à partir de (8.46). Il est parfois commode d'écrire l'équation maîtresse sous forme vectorielle :

$$\frac{d}{dt} |p(t)\rangle = -\mathbf{W} |p(t)\rangle , \quad (8.47)$$

où \mathbf{W} est la matrice :

$$(\mathbf{W})_{nm} = -w_{nm} \quad (n \neq m) , \quad (\mathbf{W})_{nn} = \sum_{m \neq n} w_{mn} . \quad (8.48)$$

La version continue de l'équation maîtresse est évidemment :

$$\frac{\partial p(y, t)}{\partial t} = \int dy' [w(y, y') p(y', t) - w(y', y) p(y, t)] . \quad (8.49)$$

Remarque

L'équation maîtresse est une équation différentielle *locale* en temps ; cette propriété est la conséquence directe de l'hypothèse markovienne. Sa généralisation intuitive est :

$$\frac{dp_n}{dt} = \sum_m \int dt' K_{nm}(t, t') p_m(t') , \quad (8.50)$$

où $K_{nm}(t, t')$ est un noyau de mémoire qui peut remonter arbitrairement loin dans le passé. On trouve ce type d'équation quand, partant d'un système markovien à plusieurs degrés de liberté (une coordonnée et une impulsion, par exemple), on prend des traces partielles pour ne faire apparaître, *in fine*, qu'une équation dynamique pour un nombre réduit de ces degrés de liberté, un seul par exemple. La contraction sur des degrés de liberté fait en général perdre le caractère markovien éventuellement présent pour une variable unique.

²et restent des fonctions du temps dans le cas non-stationnaire.

³C'est en fait un système différentiel.

⁴On note que la probabilité "diagonale" w_{nn} disparaît par différence et ne joue donc pas de rôle.

L'équation maîtresse est clairement une équation décrivant un mouvement irréversible (elle est du premier ordre par rapport au temps), la matrice \mathbf{W} ayant toutes ses valeurs propres positives ou nulles⁵. Il est d'ailleurs facile, dans le cas symétrique⁶ où $w_{nm} = w_{mn}$, de démontrer le théorème H de Boltzmann⁷, signe caractéristique d'une évolution non invariante dans le renversement du temps. En effet, soit la fonction H définie comme⁸ :

$$H_B = \sum_n p_n(t) \ln p_n(t) . \quad (8.51)$$

La dérivée de H par rapport au temps est :

$$\frac{dH_B}{dt} = \sum_n \frac{dp_n}{dt} (1 + \ln p_n) . \quad (8.52)$$

D'un autre côté, lorsque les w_{nm} sont symétriques, l'équation maîtresse (8.46) s'écrit :

$$\frac{dp_n}{dt} = \sum_m w_{nm} [p_m(t) - p_n(t)] . \quad (8.53)$$

On reporte dans (8.53) dans (8.52) ; échangeant les indices muets, utilisant la symétrie supposée des w_{mn} et écrivant la demi-somme on obtient successivement :

$$\frac{dH_B}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{n,m} w_{nm} (p_m - p_n) [(1 + \ln p_n) - (1 + \ln p_m)] = \sum_{n,m} w_{nm} (p_m - p_n) \ln \frac{p_n}{p_m} . \quad (8.54)$$

Quelles que soient les probabilités p_n et p_m , la quantité $(p_n - p_m) \ln(p_n/p_m)$ est positive. Il résulte alors de (8.54) que :

$$\frac{dH_B}{dt} < 0 . \quad (8.55)$$

Ceci constitue le fameux théorème H de Boltzmann. H étant une fonction bornée⁹, sa décroissance systématique implique que H a bel et bien une limite à temps infini. En tout état de cause, une telle inégalité est la signature d'une évolution non symétrique dans le renversement du temps.

L'existence d'un état d'équilibre est une propriété fondamentale [32] de l'équation maîtresse, qui peut être démontrée de diverses façons. Soit $\{p_n^{\text{eq}}\}$ l'ensemble des valeurs d'équilibre des probabilités ; par définition les p_n^{eq} annulent tous les premiers membres de (8.46). Pour une telle distribution, on a donc :

$$\sum_m w_{nm} p_m^{\text{eq}} = \sum_m w_{mn} p_n^{\text{eq}} , \quad (8.56)$$

c'est-à-dire, le terme $m = n$ disparaissant entre les deux membres :

$$p_n^{\text{eq}} = \frac{\sum_{m \neq n} w_{nm} p_m^{\text{eq}}}{\sum_{m \neq n} w_{mn}} . \quad (8.57)$$

Ceci montre que, dans l'état d'équilibre, toutes les probabilités des états accessibles sont différentes de zéro puisque¹⁰ les w_{mn} et les p_m^{eq} sont des quantités positives. La dynamique décrite par une équation maîtresse à partir d'un état hors d'équilibre est caractérisée par le fait que les états ayant initialement une grande probabilité se dépeuplent au profit des états minoritaires au départ. En outre, les p_m^{eq} doivent coïncider¹¹ avec les probabilités d'équilibre telles que la Mécanique Statistique permet de les calculer ; ceci impose des conditions bien précises aux probabilités de transition par unité de temps, w_{nm} .

La condition (8.56) exprime que, dans l'état d'équilibre, la somme de toutes les transitions par unité de temps vers un état donné n est équilibrée par toutes les transitions au départ de cet état ; c'est bien ce qui

⁵À la valeur propre nulle correspond la conservation de la probabilité totale $\sum_n P_n = 1 \forall t$.

⁶c'est le cas pour un système isolé, voir [1] p. 553.

⁷Ce théorème peut également être démontré à partir de l'équation dite de Boltzmann, qui décrit l'évolution de la fonction de densité dans l'espace des phases en présence de collisions.

⁸Au facteur $-k_B$ près, H a la forme d'une entropie statistique ; dès lors, (8.55) décrit la croissance de l'entropie.

⁹ $x \ln x$ est une fonction bornée sur $[0, 1]$.

¹⁰Dans le cas où certains w_{mn} sont nuls, il suffit de redéfinir le problème en éliminant d'emblée les états inaccessibles correspondants.

¹¹Sauf, évidemment, pour un modèle présentant une pathologie vis-à-vis de la Thermodynamique ordinaire.

assure la permanence de la probabilité correspondante, p_n . Il existe une autre condition d'équilibre, beaucoup plus forte, appelée principe du bilan détaillé. Elle s'énonce :

$$w_{nm} p_m^{\text{eq}} = w_{mn} p_n^{\text{eq}} . \quad (8.58)$$

Il n'y a plus de sommation ; (8.58) signifie que les "flux" de probabilité sont nuls pour un *couple* d'états donné. On peut démontrer [32] que cette condition *suffisante* d'équilibre est vraie dans tout système isolé et fermé, en l'absence de champ magnétique (il faut précisément que le Hamiltonien du système soit une fonction paire des moments) ; il faut de surcroît que les paramètres physiques Υ , qui prennent les valeurs y , soient aussi des fonctions paires de ces moments. Comme pour un tel système, tous les états accessibles ont la même probabilité dans l'état d'équilibre¹², il s'ensuit que, dans un tel système isolé et fermé, les probabilités de transition par unité de temps, w_{nm} , sont symétriques ($w_{nm} = w_{mn}$) ; ceci assure l'équiprobabilité dans l'état d'équilibre :

$$p_m^{\text{eq}} = p_n^{\text{eq}} . \quad (8.59)$$

Il convient enfin de se souvenir que l'équation maîtresse a été dérivée sous l'hypothèse d'un processus de Markov. D'ailleurs, il s'agit bien d'une équation où la dérivée en temps s'exprime exclusivement en fonction de l'état présent : l'évolution à l'instant t ne dépend bien que de l'état au *même* instant.

8.3 Equation de Fokker - Planck

Dans la section précédente, on a établi l'équation d'évolution caractéristique d'un processus de Markov, (8.36), qui, sous forme continue, s'écrit :

$$p(y, t + \Delta t) = \int_{y' \in Y} dy' W(y, t + \Delta t | y', t) p(y', t) . \quad (8.60)$$

La quantité W est la probabilité de transition, probabilité de passer de la valeur y' à l'instant t à la valeur y à l'instant voisin ultérieur $t + \Delta t$. Faisons maintenant l'hypothèse d'une dynamique lente, caractérisée par le fait que les variations de y (sauts dans l'espace si y est une coordonnée, transfert d'impulsion si y est une vitesse, *etc.*) restent petites : les valeurs typiques¹³ accessibles à partir de y' au bout d'un intervalle de temps Δt donné restent toujours voisines de y' . Ceci veut dire que la fonction $W(y, t + \Delta t | y', t)$ ne prend de valeurs notables, pour Δt fixé, que si la différence $y - y'$ reste petite¹⁴. W a donc l'allure d'une courbe en cloche, sensiblement non nulle seulement dans un petit intervalle en y' entourant y [13]. En outre [32], on admet que, pour un écart $|y - y'|$ donné, $W(y, t + \Delta t | y', t)$ est une fonction lentement variable par rapport à y . Avec ces deux hypothèses¹⁵ il est légitime de faire un développement de Taylor de l'intégrand. Posons $\Delta y = y - y'$; l'équation (8.60) prend maintenant la forme¹⁶ :

$$p(y, t + \Delta t) = \int d\Delta y W(y, t + \Delta t | y - \Delta y, t) p(y - \Delta y, t) . \quad (8.61)$$

La présence de W , compte tenu de sa variation supposée à Δt petit – et puisque p est une fonction bornée – entraîne que l'intégrand ne prend de valeurs importantes que dans le voisinage $\Delta y \sim 0$. Pour récupérer au second membre, dans la fonction p , le même argument y qu'au premier, on centre le développement de Taylor de l'intégrand sur le point $y + \Delta y$; ainsi :

$$W(y, t + \Delta t | y - \Delta y, t) p(y - \Delta y, t) = W(y + \Delta y, t + \Delta t | y, t) p(y, t) + \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{1}{n!} (-\Delta y)^n \frac{\partial^n}{\partial y^n} W(y + \Delta y, t + \Delta t | y, t) p(y, t) . \quad (8.62)$$

¹²C'est à nouveau le postulat fondamental de la Mécanique Statistique.

¹³Par *typiques*, on entend la plupart des valeurs, c'est-à-dire celles ayant une probabilité importante. Il reste que y est distribuée *a priori* entre $\pm\infty$.

¹⁴On considère un processus stationnaire pour lequel $W(y, t + \Delta t | y', t)$ ne dépend pas séparément de $t + \Delta t$ et de t , mais seulement de la différence des temps, Δt . Toutefois, $W(y, t + \Delta t | y', t)$, outre Δt , n'est pas en général fonction de la seule variable $y - y'$.

¹⁵qui ne se réduisent pas l'une à l'autre [32].

¹⁶Désormais, les bornes sur la variable Δy ne sont plus mentionnées, mais il est clair que les intégrales sont définies.

Reportons maintenant ce développement dans l'expression (8.61) ; le premier terme du second membre, une fois intégré sur Δy , donne simplement $p(y, t)$, en vertu de (8.14) ; faisant passer $p(y, t)$ au premier membre, divisant par Δt et faisant tendre Δt vers zéro, on trouve :

$$\frac{\partial}{\partial t} p(y, t) = \sum_{n=1}^{+\infty} (-1)^n \frac{\partial^n}{\partial y^n} \left\{ \left[\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{n!} \frac{1}{\Delta t} \int d\Delta y (\Delta y)^n W(y + \Delta y, t + \Delta t | y, t) \right] p(y, t) \right\} . \quad (8.63)$$

En posant :

$$M_n(y) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{n!} \frac{1}{\Delta t} \int d\Delta y (\Delta y)^n W(y + \Delta y, t + \Delta t | y, t) \equiv \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{n!} \frac{1}{\Delta t} \langle (\Delta y)^n \rangle , \quad (8.64)$$

où la moyenne $\langle \dots \rangle$ est prise avec la distribution $W(y, t | y', t')$, l'équation d'évolution (8.61) donne¹⁷ :

$$\frac{\partial}{\partial t} p(y, t) = \sum_{n=1}^{+\infty} (-1)^n \frac{\partial^n}{\partial y^n} [M_n(y) p(y, t)] . \quad (8.65)$$

Ceci porte le nom d'équation (de développement) de Kramers-Moyal (pour plus de détails, voir par exemple [13]). Les M_n sont les moments de la distribution de $y - y'$ relativement à la probabilité de transition $W(y, \Delta t | y', 0)$. Pour une diffusion ordinaire avec dérive (*drift*), l'écart moyen $\langle \Delta y \rangle$ croît comme le temps, ainsi que l'écart quadratique $\langle \Delta y^2 \rangle$, de sorte que ces deux quantités sont toutes deux proportionnelles à l'accroissement Δt : il en résulte que au moins les deux premiers moments M_1 et M_2 (obtenus après division par Δt) sont sûrement différents de zéro ; les moments d'ordre supérieur sont nuls s'ils sont proportionnels à une puissance supérieure à 1 de Δt . Cette dernière propriété est plausible dans l'hypothèse – faite depuis le début – que la dynamique est *lente*. Dans ces conditions, le développement général de Kramers-Moyal s'arrête à l'ordre 2 inclus et produit :

$$\frac{\partial}{\partial t} p(y, t) = - \frac{\partial}{\partial y} [M_1(y) p(y, t)] + \frac{\partial^2}{\partial y^2} [M_2(y) p(y, t)] \equiv -L_{\text{FP}} p(y, t) . \quad (8.66)$$

C'est cette équation qui porte le nom d'équation de Fokker - Planck¹⁸. Sa dérivation montre bien qu'elle est valide pour tout processus markovien à diffusion lente pour lequel les transferts (de vitesse, si Υ désigne la vitesse) restent très petits. Dans le cas d'une particule brownienne, ceci suppose bien que les petites particules du bain produisent des collisions multiples où, pour chacune d'entre elles, le transfert d'impulsion reste petit¹⁹. Cette particularité conduit bien à une fonction $W(y, \Delta t | y', 0)$ ayant la propriété supposée ci-dessus. Il faut en outre que les moments d'ordre supérieur $M_n \geq 3$ soient effectivement nuls, ou en tout cas très petits, ce que l'on espère d'un phénomène à diffusion lente. (8.66) est la forme la plus générale pour ce type de phénomènes, au sens où les deux premiers moments retenus *dépendent* de la variable y . Il existe toutefois une transformation simple [33] qui, moyennant un changement de fonction inconnue ($p(y, t) \mapsto \varpi(y, t)$) permet de se ramener à une équation du même type où le coefficient de la dérivée seconde (le substitut de M_2) est constant, indépendant de y . Dans le même ordre d'idée, on peut (en introduisant l'état stationnaire et en effectuant un autre changement de fonction inconnue, voir [33]), donner à l'équation de Fokker - Planck la forme d'une équation de Schrödinger en temps imaginaire²⁰.

L'équation de Fokker - Planck (8.66) est bien elle aussi une équation de bilan. De fait, en introduisant le courant J :

$$J(y, t) = M_1(y) p(y, t) - \frac{\partial}{\partial y} [M_2(y) p(y, t)] , \quad (8.67)$$

(8.66) prend la forme :

$$\frac{\partial}{\partial t} p(y, t) + \text{div} J(y, t) = 0 . \quad (8.68)$$

Le premier terme au second membre de (8.67) donne la dérive²¹ (et contient la mobilité) ; il est non-nul quand une force extérieure brise la symétrie gauche - droite. Le second terme est le courant de diffusion, toujours

¹⁷ Les M_n ne dépendent pas du temps par l'hypothèse de stationnarité.

¹⁸ Sous sa forme la plus simple ($M_1 = 0$ et M_2 indépendant de y), c'est l'équation d'Einstein pour le mouvement Brownien, voir chapitre précédent.

¹⁹ On retrouve à ce stade l'idée fondamentale du mouvement Brownien : une *grosse* particule en contact incessant avec un grand nombre de *petites* particules.

²⁰ Il apparaît alors un opérateur différentiel qui, à l'instar d'un Hamiltonien, est hermitique – ce que n'est pas l'opérateur de Fokker - Planck L_{FP} défini en (8.66).

²¹ Ce terme est aussi appelé courant de convection, ou encore *drift*.

présent même en l'absence d'une force extérieure systématique ; si M_2 est constant, on retrouve la loi de Fick ordinaire (courant de diffusion proportionnel au gradient de concentration – et évidemment dirigé en sens contraire). Notons enfin que la diffusion apparaît dans le terme de plus haute dérivée spatiale²², de sorte que la limite de diffusion nulle est singulière. Corrélativement, le traitement de la diffusion faible ne peut être envisagé par des méthodes perturbatives ordinaires, mais doit faire l'objet d'un traitement asymptotique du genre BKW.

L'équation de Fokker - Planck est une équation aux dérivées partielles linéaire, dont la solution unique sera fixée par la donnée d'une condition initiale – $p(y, t = 0) = p_0(y)$, $p_0(y)$ étant une fonction donnée à l'avance. D'autre part, la solution doit être une fonction positive et intégrable, non seulement localement, mais encore sur tout le domaine accessible à la variable y . Ces conditions définissent des *conditions aux limites* assurant la complétude de l'ensemble des solutions particulières obtenues en tant que modes propres, ce qui permet de développer n'importe quelle "bonne" fonction. Il convient de noter que certaines conditions aux limites s'expriment physiquement à l'aide du courant J . Par exemple, l'existence d'une barrière parfaitement réfléchissante en un point donné repéré par y_0 se traduit par la condition de courant nul en y_0 (tout ce qui arrive repart) : $J(y_0, t) = 0 \forall t$ (pour plus de détails, voir [33]).

Afin d'illustrer ce qui précède, prenons le cas où y est une coordonnée d'espace illimitée, notée x , ($x \in \mathbb{R}$) et supposons que les moments M_1 et M_2 sont constants. p désigne alors une densité de probabilité de présence au point d'abscisse x sur la droite réelle : remultipliée par le nombre de particules, cette probabilité donne la densité de particules au point x , à l'instant t . L'équation de Fokker - Planck prend alors la forme simple :

$$\frac{\partial}{\partial t} p(x, t) = -M_1 \frac{\partial}{\partial x} p(x, t) + M_2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} p(x, t) . \quad (8.69)$$

Ceci n'est rien d'autre qu'une équation de diffusion ordinaire biaisée. La solution se trouve facilement ; partant de la condition initiale²³ :

$$p(x, t = 0) = \delta(x) , \quad (8.70)$$

on obtient :

$$p(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi M_2 t}} e^{-(x - M_1 t)^2 / (4M_2 t)} \quad (8.71)$$

qui est un paquet gaussien dont le centre $\langle x \rangle(t)$ varie comme $M_1 t$ et dont l'écart quadratique $\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle \equiv \Delta x^2$ varie comme $2M_2 t$. Il est donc naturel de poser :

$$M_1 \equiv v , \quad M_2 \equiv D , \quad (8.72)$$

et alors :

$$\langle x \rangle(t) = vt , \quad \Delta x^2(t) \equiv \langle x^2 \rangle(t) - \langle x \rangle^2(t) = 2Dt . \quad (8.73)$$

La dépendance linéaire en temps de la coordonnée et de l'écart quadratique moyen est très classique²⁴. Cette observation est à rapprocher de la remarque faite à propos du mouvement brownien où la variation en $t^{1/2}$ de l'écart posait un problème pour l'écriture tout à fait correcte de l'équation de Langevin ($\Delta x \sim (\Delta t)^{1/2}$). Par ailleurs, compte tenu de la définition de M_1 ($= v$), on voit que la vitesse est nulle si la probabilité de transition est symétrique, ce qui est bien normal puisque gauche et droite jouent le même rôle. Dans une telle situation, on obtient une simple diffusion de la probabilité de présence, le centre de la distribution restant fixe à l'origine.

Remarques

1. La solution $p(x, t)$ obtenue ci-dessus à partir de la condition initiale $\delta(x)$ est en réalité la probabilité de transition (ou probabilité conditionnelle) notée W antérieurement ; cette affirmation est justifiable par l'argument suivant. Remarquons tout d'abord que, par un changement d'origine de l'espace et du temps, la solution de l'équation de diffusion issue de $\delta(x - x_0)$ à $t = t_0$ est manifestement donnée par :

$$p(x, t = t_0) = \delta(x - x_0) \implies p(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D(t - t_0)}} e^{-[x - x_0 - v(t - t_0)]^2 / [4D(t - t_0)]} . \quad (8.74)$$

²²Tout comme \hbar dans l'équation de Schrödinger.

²³Toute autre condition initiale se traite par superposition de la solution (8.71), en vertu de la linéarité de l'équation de Fokker - Planck (8.69) – voir la remarque ci-après.

²⁴Dans \mathbb{R}^3 isotrope, on a $\Delta \bar{r}^2 = 6Dt$.

Ceci est donc la probabilité d'avoir la valeur x à l'instant t quand on a eu *certainement* x_0 à l'instant t_0 ; la certitude est liée au fait que la distribution initiale est une fonction de Dirac, à dispersion nulle : au départ, la variable aléatoire x n'est pas distribuée. Il est donc légitime d'identifier cette nouvelle solution avec $W(x, t|x_0, t_0)$ et d'écrire ainsi, pour l'équation de Fokker - Planck avec ses deux premiers moments constants :

$$W(x, t|x_0, t_0) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D(t-t_0)}} e^{-[x-x_0-v(t-t_0)]^2/[4D(t-t_0)]} . \quad (8.75)$$

Cette observation permet de trouver la loi de distribution $p(x, t)$ pour une condition initiale quelconque. En effet, en rétablissant les indices pour la clarté, on a toujours :

$$p(x, t) \equiv P_1(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx_0 P_2(x, t, x_0, t_0) \quad , \quad P_2(x, t, x_0, t_0) = W(x, t|x_0, t_0) P_1(x_0, t_0) \quad , \quad (8.76)$$

par définition des lois de distribution à une et deux valeurs. On en déduit que la solution à l'instant t issue de la distribution *quelconque* $p_0(x)$ à l'instant initial est la convolution d'espace :

$$p(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx' \frac{1}{\sqrt{4\pi D(t-t_0)}} e^{-[x-x'-v(t-t_0)]^2/[4D(t-t_0)]} p_0(x') \quad , \quad (8.77)$$

où $p_0(x')$ n'est autre que $p(x', t_0)$. Sur une telle expression, on vérifie facilement les points suivants :

- si $t \rightarrow t_0$, le noyau W tend vers $\delta(x_0 - x)$, de sorte que $p(x, t)$ tend bien vers $p_0(x)$, comme il se doit
- si $p_0(x)$ est à nouveau une fonction de Dirac, $\delta(x - x_0)$, on retrouve bien la solution²⁵ (8.74)
- si $p_0(x)$ est une gaussienne, (8.77) fait apparaître la convolution de deux gaussiennes, dont le résultat est encore une gaussienne. D'ailleurs, puisque la gaussienne coïncide avec la probabilité conditionnelle W d'un processus de Markov, l'équation (SCK) doit être satisfaite pour une fonction gaussienne, ce que l'on vérifie facilement²⁶
- si la constante de diffusion D tend vers zéro²⁷, le paquet initial est rigide (il ne s'étale pas – cependant il dérive, voir aussi (8.143)).

En définitive, le problème est bien complètement résolu : on a trouvé p (soit P_1 dans la notation générale) et la probabilité de transition $W(x, t|x_0, t_0)$; avec l'hypothèse markovienne, ces deux quantités permettent de connaître le processus aléatoire dans sa globalité (voir (8.25))

2. $W(x, t|x_0, t_0)$ est donc la probabilité de transition d'un certain processus de Markov, appelé processus de Wiener. En tant que telle, elle satisfait donc l'équation de chaîne (8.28), ce que l'on vérifie facilement (ceci n'est autre que le résultat bien connu : la convolution de deux gaussiennes est une gaussienne – autrement dit, la gaussienne est *stable* par convolution –, la variance de la convolution étant la somme des variances).

La relation de chaîne, réécrite avec les notation en cours :

$$W(x, t|x_0, t_0) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx' W(x, t|x', t') W(x', t'|x_0, t_0) \quad (8.78)$$

signifie que l'on peut décomposer l'évolution en deux étapes : de t_0 à t' , puis de t' à t , les deux incréments de la variable aléatoire x , de t_0 à t' , puis de t' à t , étant indépendants – c'est la propriété caractéristique d'un processus de Markov. Maintenant, rien n'interdit d'itérer cette décomposition et de considérer N étapes $\{x_n, t_n\}_{n=0,1,\dots,N}$, constituant une *réalisation* du processus stochastique. Ceci étant fait, l'expression (8.77), dans le cas particulier d'une vitesse nulle, s'écrit :

$$p(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \prod_{n=1}^N dx_n \frac{e^{-[x_n-x_{n-1}]^2/[4D(t_n-t_{n-1})]}}{\sqrt{4\pi D(t_n-t_{n-1})}} p(x_0, t_0) . \quad (8.79)$$

²⁵C'est pourquoi on dit aussi que (8.75) est la fonction de Green de l'équation de Fokker - Planck (8.69).

²⁶La transformée de Fourier d'une gaussienne et une gaussienne, la transformée de Fourier d'une convolution est le produit des transformées de Fourier, donc la convolution de deux gaussiennes est une gaussienne. D'une façon générale, les lois stables par convolution sont appelées distributions de Lévy, dont la gaussienne n'est qu'un cas particulier (voir Remarque 3 ci-dessous).

²⁷Dans le cas d'une particule brownienne diffusant dans l'espace ordinaire, x est la coordonnée ; en raison de la relation d'Einstein (8.104), dire que $D \rightarrow 0$ est équivalent à faire tendre la température vers zéro. On obtient à la limite un système purement mécanique et c'est bien ce que donne (8.77) dans cette même limite : la distribution initiale éventuelle (résultant par exemple d'une incertitude sur la position initiale) se déplace en bloc à la vitesse v , sans s'élargir, *pourvu qu'il n'y ait pas d'incertitude sur la vitesse de départ* – dans le cas contraire, toute prévision devient illusoire au bout d'un temps fini (voir un article célèbre de Born intitulé *Dans quelle mesure la Mécanique Classique peut-elle prévoir les trajectoires ?*).

Cette expression a le sens suivant : pour obtenir la densité de probabilité en (x, t) , il faut considérer toutes les lignes brisées partant de (x_0, t_0) et arrivant en (x, t) , et intégrer sur toutes les abscisses intermédiaires x_n atteintes aux temps t_n (on ne sait pas par où le processus est *réellement* passé aux temps intermédiaires, d'où l'intégration). En d'autres termes, l'intégrale (8.79) représente une somme de *trajectoires* : elle est le précurseur de l'intégrale à la Feynman²⁸, laquelle s'obtient en faisant tendre N vers l'infini. Dans ces conditions :

$$p(x, t) = \lim_{N \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \prod_{n=1}^N dx_n \frac{e^{-[x_n - x_{n-1}]^2 / [4D(t_n - t_{n-1})]}}{\sqrt{4\pi D(t_n - t_{n-1})}} p(x_0, t_0) , \quad (8.80)$$

avec $x_N = x, t_N = t$. C'est ce que l'on note :

$$p(x, t) = \int_{x(\tau=0)=x_0}^{x(\tau=t)=x} \mathcal{D}x(\tau) W(x(\tau), \tau | x_0, t_0) p(x_0, t_0) , \quad (8.81)$$

les bornes d'intégration rappelant que l'on doit sommer sur toutes les lignes brisées (trajectoires) partant de (x_0, t_0) , passant par (x_n, t_n) à dx_n près, et arrivant en $(x_N, t_N) \equiv (x, t)$. L'intégrale sur les chemins est bien une intégrale *fonctionnelle* : on somme sur toutes les *fonctions* $x(\tau)$, ayant les extrémités prescrites. Notons que ces résultats se généralisent quand, outre le courant de diffusion, l'équation de diffusion contient un terme²⁹ du type $-V(x)p(x, t)$: la généralisation conduit à ce que l'on appelle la formule intégrale de Feynman - Kac.

Le processus de Wiener est d'une grande importance pratique, et possède des propriétés remarquables entièrement déductibles de la probabilité conditionnelle $W(x, t | x_0, t_0)$ (voir par exemple [22], ch. 8). En récrivant les choses autrement, celle-ci donne la probabilité d'être en $x + \Delta x$ à $t + \Delta t$ sachant que l'on est en x à l'instant t ; autrement dit, W donne la probabilité d'obtenir une *trajectoire* ou une autre, chacune étant une réalisation du processus. Ces trajectoires probabilistes ont notamment la propriété suivante³⁰ :

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{|x(t + \Delta t) - x(t)|}{|\Delta t|^\alpha} = 0 \quad \text{avec probabilité 1} , \quad \forall \alpha < \frac{1}{2} , \quad (8.82)$$

ce qui signifie que, avec certitude, l'incrément de la position augmente moins vite que $\Delta t^\alpha, \forall \alpha < 1/2$. A *contrario*, ceci implique que ces trajectoires ne sont pas différentiables : avec $\alpha = 1$, on voit apparaître la dérivée (vitesse) au sens usuel ; elle est presque toujours infinie

3. On peut se poser plus généralement la question de trouver les lois stables par convolution, ce que fit Paul Lévy dans les années '20. Ces lois, appelées lois de Lévy, contiennent la gaussienne, bien sûr, et bien d'autres fonctions $L_\alpha(x)$ dont la caractéristique est d'avoir une décroissance algébrique à longue distance. D'une façon générale, ce sont donc des lois *larges*, dépourvues de moments au-delà d'un certain rang ($\langle x^\mu \rangle$ infini pour μ supérieur à une valeur finie). Elles sont associées à des processus où les grandes valeurs de la variable aléatoire ont une probabilité petite, certes, mais non exponentiellement petite. Il en résulte que les événements rares peuvent être d'une grande importance, et même dominer complètement la dynamique (pertinence des événements rares). Ce point peut se comprendre par référence à une marche dans l'espace : l'accumulation de sauts de grande amplitude, ayant chacun une petite probabilité, peut finalement produire un effet global important.

8.4 Comparaison entre l'équation maîtresse et l'équation de Fokker - Planck

Récrivons ces deux équations, (8.49) et (8.66), toutes deux obtenues en utilisant explicitement l'équation de Smoluchowski - Chapman - Kolomogorov, elle-même vraie pour un processus de Markov :

$$\frac{\partial}{\partial t} p(y, t) = \int dy' [w(y, y') p(y', t) - w(y', y) p(y, t)] , \quad (8.83)$$

²⁸Feynman a introduit son intégrale à propos des *amplitudes* de probabilité. Physiquement, c'est une systématisation dans l'espace-temps de l'expérience des fentes d'Young : on somme les amplitudes sur tous les événements possibles intermédiaires qui ne donnent pas lieu à une mesure d'observable.

²⁹Ce que l'on obtient alors *n'est pas* la diffusion en présence d'un potentiel $V(x)$, qui donnerait un terme du genre $(\partial/\partial x)[\mu^{-1}V'(x)p(x)]$, voir (8.66).

³⁰C'est ce que l'on appelle la continuité au sens de Hölder.

$$\frac{\partial}{\partial t} p(y, t) = - \frac{\partial}{\partial y} [v(y) p(y, t)] + \frac{\partial^2}{\partial y^2} [D(y) p(y, t)] , \quad (8.84)$$

où, dans (8.66) et en conformité avec (8.72), on a introduit de nouveaux symboles pour représenter les deux premiers moments. Si v et D sont indépendants de la variable y , ces quantités représentent respectivement la vitesse et le coefficient de diffusion de la variable Y (qui peut être une vitesse, une coordonnée, comme on le verra par la suite). Il convient de rappeler que l'établissement de l'équation de Fokker - Planck a requis une hypothèse de petits transferts, impliquant que le noyau $W(y, t + \Delta t | y', t)$ ne prend de valeurs importantes, à Δt petit, que si la différence $y - y'$ est elle-même petite. Cette restriction ne s'applique pas à l'équation maîtresse, en général, mais il est clair qu'une telle équation doit se réduire à l'équation de Fokker - Planck dans la limite où seules des petites variations sont de fait possibles. Il est utile de voir ceci en détail, dans un cas explicite (voir aussi [13]). C'est ce qui va être fait maintenant, en raisonnant pour fixer les idées dans le cas d'une marche au hasard sur un réseau de points unidimensionnel infini dans les deux directions³¹.

Considérons une particule ayant la possibilité de se déplacer sur un tel réseau de pas a , en sautant d'un point à l'autre. On introduit ainsi la probabilité $p_n(t)$ pour la particule de se trouver sur le site d'indice n à l'instant t (une condition initiale étant sous-entendue). Le saut d'un point à l'autre est rendu possible par une probabilité de transition par unité de temps, à partir d'un site donné d'indice n vers un site d'indice m . En toute généralité, on pourrait introduire des w_{nm} pour une distance $|n - m|$ quelconque ; dans un but de simplicité, on ne considère que des sauts vers les (deux) premiers voisins d'un site donné (sauts à courte portée). Soit w_+ la probabilité de saut du site n vers le site $n + 1$ et w_- celle de sauter de n vers $n - 1$. Cette marche au hasard est clairement une modélisation (à une dimension) du mouvement brownien dans un espace discrétisé : sous l'effet des chocs des particules du bain, la grosse particule peut se déplacer tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre, en n'effectuant que des petits sauts. Les probabilités de transition par unité de temps w_{\pm} sont supposées uniformes sur tout le réseau ; le cas où elles dépendent du point de départ instantané (le site n) est évidemment beaucoup plus compliqué mais aussi beaucoup plus riche³².

Dans ces conditions, l'équation maîtresse (8.46) s'écrit explicitement :

$$\frac{dp_n(t)}{dt} = w_+ p_{n-1}(t) + w_- p_{n+1}(t) - (w_+ + w_-) p_n . \quad (8.85)$$

Il convient de choisir une condition initiale ; prenons :

$$p_n(t) = \delta_{n0} . \quad (8.86)$$

La particule est donc supposée, en $t = 0$, être avec probabilité 1 au site pris comme origine de l'espace (toute autre condition initiale peut s'obtenir par convolution, puisque le problème est intrinsèquement linéaire)³³. La résolution de l'équation maîtresse est immédiate en utilisant la fonction génératrice $\Phi(\phi, t)$ définie comme :

$$\Phi(\phi, t) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} e^{in\phi} p_n(t) , \quad (8.87)$$

qui, par dérivations convenables en $\phi = 0$, reproduit tous les moments de la coordonnée. En effet, la valeur moyenne de cette position est, par définition :

$$\langle x \rangle(t) = a \sum_{n=-\infty}^{+\infty} n p_n(t) = a \frac{1}{i} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \phi} \right)_{\phi=0} \quad (8.88)$$

et de même :

$$\langle x^2 \rangle(t) = a^2 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} n^2 p_n(t) = a^2 \frac{1}{i^2} \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2} \right)_{\phi=0} . \quad (8.89)$$

³¹Le cas d'un réseau semi-infini se traite par une méthode d'images. Dans ce cas, et même si les probabilités de saut à gauche et à droite sont les mêmes, il existe un *drift* moyen variant comme $t^{1/2}$ en conséquence du fait que l'extrémité du réseau constitue une barrière infranchissable exerçant un effet répulsif. L'existence d'une barrière brise la symétrie gauche - droite, d'où l'apparition d'un *drift*.

³²En particulier, si les w_{\pm} sont des quantités aléatoires (milieu désordonné), la coordonnée moyenne et l'écart quadratique peuvent présenter des comportements anormaux, à condition que le désordre soit assez fort. $\langle x \rangle$ et Δx^2 sont alors caractérisés par des exposants ($\langle x \rangle \sim t^{\alpha}$, $\alpha \leq 1$, $\Delta x^2 \sim t^{\beta}$, $\beta \leq 2$) permettant une classification des différents régimes (par exemple régime sous- ou super-diffusif selon que β est < 1 ou > 1).

³³La solution issue de cette condition initiale (8.95) est donc précisément la probabilité de trouver la particule sur le site n quand elle est partie du site $n = 0$ à l'instant $t = 0$: c'est donc de fait une probabilité *conditionnelle* que l'on pourrait noter $W(n, t | n_0, t_0)$ et même $W(n, t | n_0, t_0)$ en redéfinissant le point de départ et l'instant de départ.

Quant aux probabilités elles-mêmes, on peut les obtenir par :

$$p_n(t) = \int_0^{2\pi} \frac{d\phi}{2\pi} e^{-in\phi} \Phi(\phi, t) . \quad (8.90)$$

De fait, $\Phi(\phi, t)$ n'est rien d'autre que la fonction caractéristique (transformée de Fourier) de la distribution $\{p_n(t)\}$.

Pour écrire l'équation satisfaite par Φ , il suffit de faire la somme membre à membre des équations (8.85), après multiplication par $e^{in\phi}$. On trouve ainsi :

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = [w_+ e^{i\phi} + w_- e^{-i\phi} - (w_+ + w_-)] \Phi(\phi, t) . \quad (8.91)$$

(8.91) s'intègre immédiatement ; compte tenu de la condition initiale (8.86), $\Phi(\phi, t = 0) = 1$, il vient :

$$\Phi(\phi, t) = \exp \{ [w_+ e^{i\phi} + w_- e^{-i\phi} - (w_+ + w_-)] t \} . \quad (8.92)$$

Par (8.88), la position moyenne est :

$$\langle x \rangle(t) = a(w_+ - w_-)t \equiv vt . \quad (8.93)$$

La vitesse v s'annule comme il se doit dans le cas symétrique où $w_+ = w_-$. La moyenne du carré de la position se calcule d'après (8.89) ; on trouve finalement l'écart quadratique :

$$\Delta x^2(t) = a^2(w_+ + w_-)t \equiv 2Dt . \quad (8.94)$$

On note que, si le paquet s'étale en se déplaçant ($v \neq 0$), la valeur relative de cet étalement, comparée au déplacement, tend vers zéro aux grands temps ; en effet, à tout temps, $\Delta x / \langle x \rangle$ varie comme $t^{-1/2}$, illustrant la régression des fluctuations relatives de position au cours du temps pour une particule avec un *drift* non-nul.

Les probabilités $\{p_n\}$ sont faciles à obtenir à partir de (8.90) ; elles s'expriment à l'aide des fonctions de Bessel modifiées I_n . On trouve :

$$p_n(t) = \left(\frac{w_+}{w_-} \right)^n e^{-(w_+ + w_-)t} I_n(2\sqrt{w_+ w_-} t) . \quad (8.95)$$

L'histogramme des p_n à l'instant t fournit le profil (ou front) de diffusion. À t fixé, il présente un maximum pour la valeur de n telle que :

$$n \approx (w_+ - w_-)t , \quad (8.96)$$

correspondant à la valeur de $\langle x \rangle(t)/a$ à cet instant. Son allure, au moins près du maximum, est, aux grands temps, voisine de celle d'une gaussienne d'écart-type égal à $(2Dt)^{1/2}$. Ceci peut se voir en revenant à l'expression intégrale de p_n déduite de (8.90) et (8.92), sur laquelle, pour $t \gg w_{\pm}^{-1}$, on peut faire une approximation asymptotique. On obtient ainsi approximativement une gaussienne, caractérisée par les coefficients de transport v et D apparaissant dans (8.93) et (8.94) :

$$p_n(t) \approx \frac{a}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp \left[-\frac{(na - vt)^2}{4Dt} \right] . \quad (8.97)$$

Bien sûr, cette expression n'est correcte qu'au voisinage du centre de la distribution, dans une région dite d'échelle qui est, d'ailleurs, celle où le théorème de la limite centrale (TLC) est valide sans restrictions. Ici, les carences de l'approximation asymptotique en-dehors de la région d'échelle sont sans importance ; à l'inverse, dans d'autres situations moins classiques, notamment lorsque le front est large³⁴, la prudence s'impose.

Examinons maintenant la version continue du même modèle. Ceci revient à dire que l'on regarde le réseau "de loin", suffisamment en tout cas pour que la discrétisation de l'espace s'efface. On remplace alors l'ensemble des $p_n(t)$ par une fonction continue $p(x, t)$ constituant leur enveloppe. Plus précisément, on pose :

$$p_n(t) \rightarrow p(x = na, t) , \quad p_n(t) = \frac{1}{a} \int_{(n-\frac{1}{2})a}^{(n+\frac{1}{2})a} dx p(x, t) , \quad (8.98)$$

³⁴Typiquement, lorsqu'il présente une décroissance en loi-puissance dans les ailes. Alors, le calcul de l'écart quadratique sur la forme asymptotique – ou, de façon équivalente, par invocation du TLC sous une forme généralisée – fournit souvent des résultats incorrects.

et on fait un développement de Taylor :

$$p_{n\pm 1}(t) = p(x, t) \pm a \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{a^2}{2} \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} + \dots \quad (8.99)$$

Avec cette substitution, l'équation maîtresse (8.85) devient :

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -a(w_+ - w_-) \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{a^2}{2} (w_+ + w_-) \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} + \dots \quad (8.100)$$

Dès lors, si on peut négliger tous les termes d'ordre supérieur (non écrits), (8.100) n'est autre qu'une équation de diffusion avec dérive, en tous points identique à l'équation de Fokker - Planck pour un milieu homogène. La vitesse et la constante de diffusion sont :

$$v = a(w_+ - w_-) \quad , \quad D = \frac{a^2}{2} (w_+ + w_-) \quad . \quad (8.101)$$

La solution de (8.100) est une gaussienne de moyenne vt et d'écart quadratique $2Dt$; elle coïncide donc bien avec la gaussienne obtenue par approximation asymptotique aux grands temps, (8.97). Les paramètres v et D du modèle continu sont reliés univoquement (sans ambiguïté) à ceux du réseau discret par les relations (8.101).

Il est normal que la quasi-identité des deux descriptions continue et discrète ne se produise qu'aux grands temps : à ces instants, le centre de la distribution a parcouru une grande distance relativement à l'intervalle entre deux sites et s'est considérablement élargi à cette échelle, de sorte que la structure discrète de l'espace s'efface pour laisser apparaître les aspects essentiels du mouvement.

Ainsi, la limite continue de l'équation maîtresse avec des sauts limités aux premiers voisins reconstitue très exactement une équation de Fokker - Planck pour la position. On voit bien ainsi sur cet exemple simple le lien intime entre ces deux types d'équation, qui se fondent l'une dans l'autre dans la limite où seuls des petits sauts sont possibles.

Les w_{\pm} du réseau sont des fonctions de a : physiquement, plus le pas a est petit, plus w_{\pm} doit être grand ; considérons le cas où ces probabilités par unité de temps sont liées à un phénomène d'activation thermique ; alors :

$$w_{\pm} = \frac{1}{2\tau} e^{\pm \Delta E / (2k_B T)} \quad . \quad (8.102)$$

ΔE est une énergie de barrière entre un site et l'autre, que l'on peut toujours écrire aF , où F est analogue à une force agissant sur la particule entre deux sites adjacents ; τ est un temps caractéristique d'autant plus petit que a est lui-même petit. Dans ces conditions, d'après (8.101) on a :

$$v = \frac{a}{\tau} \sinh \frac{aF}{2k_B T} \quad , \quad D = \frac{a^2}{2\tau} \cosh \frac{aF}{2k_B T} \quad . \quad (8.103)$$

Le rapport D/v vaut donc $(a/2) \coth(aF/2k_B T)$; dans la limite d'une force F nulle (limite de la "réponse linéaire", où l'on pose $v = \mu F$, μ étant la mobilité), il vient :

$$\frac{D}{v} = \frac{k_B T}{F} \quad \iff \quad \frac{D}{\mu} = k_B T \quad . \quad (8.104)$$

La dernière relation n'est rien d'autre que la relation fondamentale d'Einstein obtenue au chapitre précédent.

8.5 Equation(s) de Fokker - Planck pour le mouvement Brownien

On a vu dans la section 8.3 comment, à un processus aléatoire y on pouvait, dans le cas d'une diffusion lente, associer une équation de Fokker - Planck. Cette relation va être illustrée pour le mouvement Brownien : d'une part pour la vitesse d'une particule "libre"³⁵ à une dimension (processus d'Ornstein - Ulhenbeck), d'autre part pour la coordonnée, dans la limite du frottement fort et en présence d'une force extérieure. Ce sera l'occasion de voir comment, dans ces cas, tous les moments M_n d'ordre supérieur à 2 sont en effet nuls. Globalement, la justification de l'hypothèse markovienne pour la grosse particule n'est nullement triviale, si elle reste très plausible physiquement.

³⁵c'est-à-dire en l'absence d'une force extérieure certaine (non-aléatoire).

8.5.1 Equation de Fokker - Planck pour la vitesse (Processus d'Ornstein - Ulhenbeck)

Pour la particule brownienne, examinons le processus aléatoire constitué par les différentes valeurs de sa vitesse $v(t)$ aux instants successifs ; dans les formules générales, y est donc remplacé par la vitesse v . On fera de plus l'hypothèse que la force fluctuante, $F(t)$, est une variable gaussienne, centrée et corrélée à la Dirac³⁶ :

$$\langle F(t)F(t') \rangle = g \delta(t - t') . \quad (8.105)$$

En l'absence de force extérieure, l'équation de Langevin pour la vitesse est :

$$m \frac{dv}{dt} + \alpha v = F(t) \quad (\alpha = m\gamma) . \quad (8.106)$$

Pour écrire l'équation de Fokker - Planck pour la vitesse v , il suffit de trouver les moments M_n . La définition (8.64) est ici :

$$M_n(v) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{n!} \frac{1}{\Delta t} \int d\Delta v (\Delta v)^n W(v + \Delta v, t + \Delta t | v, t) . \quad (8.107)$$

où $W(v + \Delta v, t + \Delta t | v, t)$ est la probabilité d'avoir $v + \Delta v$ à l'instant $t + \Delta t$ quand on a eu v à l'instant t . L'intégrale est donc la moyenne avec W des accroissements Δv à partir d'une valeur donnée, v , de la vitesse à l'instant t . On peut donc noter :

$$M_n(v) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{n!} \frac{1}{\Delta t} \langle [v(t + \Delta t) - v(t)]^n \rangle . \quad (8.108)$$

Pour avoir ces différents moments, il suffit donc d'intégrer l'équation de Langevin (8.106) entre t et $t + \Delta t$, à partir d'une condition "initiale" (à l'instant t) donnée (certaine), d'élever aux puissances successives l'écart $v(t + \Delta t) - v(t) \equiv \Delta v$, de prendre la moyenne et enfin d'effectuer la limite $\Delta t \rightarrow 0$. L'intégration de (8.106) donne :

$$v(t + \Delta t) = v(t) e^{-\gamma \Delta t} + \frac{1}{m} \int_t^{t+\Delta t} dt' F(t') e^{-\gamma(t+\Delta t-t')} , \quad (8.109)$$

d'où³⁷ :

$$v(t + \Delta t) - v(t) = v(t) (e^{-\gamma \Delta t} - 1) + \frac{1}{m} \int_t^{t+\Delta t} dt' F(t') e^{-\gamma(t+\Delta t-t')} . \quad (8.111)$$

Prenons la moyenne membre à membre de (8.111) ; comme F est à moyenne nulle, il reste, avec $\langle v(t) \rangle = v$:

$$\langle v(t + \Delta t) - v(t) \rangle = v (e^{-\gamma \Delta t} - 1) . \quad (8.112)$$

Avec $\Delta t > 0$, on trouve que la vitesse moyenne décroît, ce qui est bien normal. (8.112) entraîne :

$$M_1(v) \equiv \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \langle v(t + \Delta t) - v(t) \rangle = -\gamma v . \quad (8.113)$$

De la même façon, élevons au carré l'accroissement Δv entre t et $t + \Delta t$, donné par (8.111), et prenons la moyenne membre à membre :

$$\begin{aligned} \langle [v(t + \Delta t) - v(t)]^2 \rangle &= v^2 (e^{-\gamma \Delta t} - 1)^2 + \frac{2}{m} (e^{-\gamma \Delta t} - 1) \int_t^{t+\Delta t} dt' \langle v(t) F(t') \rangle e^{-\gamma(t+\Delta t-t')} \\ &+ \frac{1}{m^2} \int_t^{t+\Delta t} dt' \int_t^{t+\Delta t} dt'' \langle F(t') F(t'') \rangle e^{-\gamma(t+\Delta t-t')} e^{-\gamma(t+\Delta t-t'')} . \end{aligned} \quad (8.114)$$

Le premier terme au second membre de (8.114) ne contribue pas à M_2 puisqu'il varie comme $(\Delta t)^2$; le terme croisé est d'ordre $\mathcal{O}(\Delta t^{1+\alpha})$ avec $\alpha > 0$ et ne donne rien à la limite $\Delta t \rightarrow 0$. Seule reste l'intégrale double, laquelle est trouvée en tenant compte de (8.105) ; après calcul on obtient :

$$M_2(v) \equiv \frac{1}{2!} \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \langle (\Delta v)^2 \rangle = \frac{g}{2m^2} . \quad (8.115)$$

³⁶Il en résulte que tous les moments impairs sont nuls et que tous les moments pairs se déduisent des moments d'ordre 2.

³⁷Avec un changement évident de notation, ce résultat peut se lire aussi :

$$v(t) = v_0 e^{-\gamma t} \quad (8.110)$$

et redonne ce qui a été trouvé au chapitre 7.

On a antérieurement introduit la constante de diffusion pour la vitesse³⁸, $D_v = g/2m^2$ de sorte que $M_2(v) \equiv D_v$; ce deuxième moment est ici indépendant de la vitesse.

Il est clair que tous les moments impairs de Δv , M_{2k+1} , sont nuls, puisqu'ils ne contiendront que les moyennes du produit $F(t_1)F(t_2) \dots F(t_{2k+1})$, contenant un nombre impair de facteurs décorrélés dès que les temps sont distincts et dont chacun a une moyenne nulle. En ce qui concerne les moments pairs, M_{2k} ($k > 1$), on les trouve en effectuant les différentes contractions comme indiqué dans la Remarque en fin de chapitre. On obtient donc un produit de k fonctions de Dirac $\delta(t_1 - t_2)\delta(t_3 - t_4) \dots \delta(t_{2k-1} - t_{2k})$. Après avoir effectué les intégrations sur tous les instants t_{2q} ($1 \leq q \leq k$), on se retrouve avec k intégrales allant toutes de t à $t + \Delta t$ dont l'intégrand est la constante g^k . Le résultat est donc $g^k(\Delta t)^k$; pour avoir le moment M_{2k} , il faut rediviser par Δt ; M_{2k} est donc en $(\Delta t)^{k-1}$ et tend donc vers zéro quand Δt tend vers zéro si $k \geq 2$: comme annoncé, tous les moments d'ordre strictement supérieur à 2 sont nuls ; ceci résulte clairement de l'hypothèse gaussienne sur la force fluctuante $F(t)$ – qui, grâce au Théorème de la Limite Centrale, est en fait assez peu restrictive.

Compte tenu de (8.64), (8.66), (8.113) et (8.115), on peut maintenant écrire explicitement l'équation de Fokker - Planck³⁹ pour la distribution de la vitesse, $p(v, t)$:

$$\frac{\partial}{\partial t} p(v, t) = -\frac{\partial}{\partial v} [(-\gamma v) p(v, t)] + \frac{\partial^2}{\partial v^2} [D_v p(v, t)] , \quad (8.116)$$

soit :

$$\frac{\partial}{\partial t} p(v, t) = +\gamma \left[p + v \frac{\partial p}{\partial v} \right] + D_v \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} . \quad (8.117)$$

Pour la condition initiale $\delta(v - v_0)$ à $t = 0$, on sait que $p(v, t)$ n'est rien d'autre que $W(v, t|v_0, 0)$.

La solution de (8.117) peut être trouvée par diverses méthodes – la plus simple étant sans doute de passer en transformée de Fourier, ce qui produit d'emblée la fonction caractéristique de $W(v, t|v_0, 0)$ et permet d'obtenir immédiatement tous les moments⁴⁰. En posant donc :

$$\Omega(s, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dv e^{ivs} W(v, t|v_0, 0) , \quad (8.118)$$

on trouve facilement à partir de (8.117) que :

$$\Omega(s, t) = \exp \left[-\frac{D_v s^2}{2\gamma} (1 - e^{-2\gamma t}) + i s v_0 e^{-\gamma t} \right] . \quad (8.119)$$

Par transformation de Fourier inverse, on obtient :

$$W(v, t|v_0, 0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi D_v t}} \exp \left[-\frac{(v - \langle v(t) \rangle)^2}{2D_v(t)} \right] , \quad (8.120)$$

avec :

$$\langle v(t) \rangle = v_0 e^{-\gamma t} , \quad \mathcal{D}_v(t) = \frac{D_v}{\gamma} (1 - e^{-2\gamma t}) . \quad (8.121)$$

La distribution $p(v, t)$, issue de la distribution de Dirac $\delta(v - v_0)$ est donc à nouveau une gaussienne. $\langle v \rangle(t)$ est la moyenne de la vitesse à l'instant t quand celle-ci vaut sûrement v_0 à l'instant initial ; on peut donc rentrer le facteur certain v_0 dans la moyenne et en déduire ainsi la fonction d'auto-corrélation de la vitesse notée antérieurement $C_{vv}(t)$ ($v_0 \equiv v(t=0)$) :

$$\langle v(0)v(t) \rangle = v_0^2 e^{-\gamma t} . \quad (8.122)$$

γ^{-1} est donc le temps de relaxation associé à une fluctuation initiale de vitesse, comme on l'a déjà vu à propos de l'étude du mouvement Brownien. \mathcal{D}_v a bien la dimension du carré d'une vitesse et est, par construction, la valeur moyenne de $(v - \langle v(t) \rangle)^2$ quand la vitesse vaut sûrement v_0 à l'instant initial. Cet écart quadratique est bien nul à $t = 0$ (la vitesse est alors certaine) et tend vers D_v/γ aux grands temps : on retrouve évidemment la valeur finale du carré de la vitesse obtenue directement dans le chapitre précédent.

³⁸ D_v est une constante de diffusion pour une vitesse et a donc la dimension $L^2 T^{-3}$.

³⁹ Un processus satisfaisant cette équation est appelé processus d'Ornstein - Ulhenbeck.

⁴⁰ On peut aussi utiliser la méthode dite des caractéristiques ([7], p. 75), qui est classique pour les équations aux dérivées partielles de ce type.

L'équation de Fokker - Planck présente des analogies avec l'équation de Schrödinger, avec cette différence importante que le nombre imaginaire i n'est pas en facteur du terme de dérivation en temps ; ceci est évidemment lié au caractère *irréversible* de la dynamique engendrée par l'équation de Fokker - Planck, alors que l'équation de Schrödinger est, en l'absence de champ magnétique, invariante par renversement du temps. L'opérateur (différentiel) de Fokker - Planck, au contraire du Hamiltonien, n'est pas en général hermitien : si ses valeurs propres sont réelles (et même négatives ou nulles), ses vecteurs propres à droite et ses vecteurs propres à gauche ne coïncident pas. Il existe cependant une transformation permettant de se ramener à un problème hermitique [33] : toute équation de Fokker - Planck peut se ramener à une équation de type de Schrödinger.

En tout état de cause, ce rapprochement étant fait, on se doute qu'il est possible de faire une analyse de l'équation de Fokker - Planck en terme de fonctions propres P_λ associées à une dépendance en temps $e^{-\lambda t}$ ($\lambda \geq 0$), tout comme les fonctions propres ψ_E de l'équation de Schrödinger sont associées aux états stationnaires (au sens quantique) dont la dépendance en temps est $\exp(Et/i\hbar)$. Quelques complications apparaissent liées du fait de la non-hermiticité de l'opérateur de Fokker - Planck. Ceci étant, il existe évidemment des théorèmes de développement permettant d'utiliser la base propre complète pour représenter toute fonction convenable ; on peut en particulier projeter sur cette base tout état initial donné et en déduire (au moins formellement) son expression à tout instant t ultérieur⁴¹.

En Mécanique Quantique, les états stationnaires sont liés au fait que l'énergie est réelle et que donc le facteur de phase disparaît quand on prend le module au carré de la fonction d'onde. En ce qui concerne l'équation de Fokker - Planck, les choses se présentent différemment : le facteur temporel est $e^{-\lambda t}$ et un état stationnaire ne peut correspondre qu'à une valeur propre λ nulle. Le nombre d'états stationnaires est donc finalement lié à la dégénérescence de cette valeur propre ; comme la nature du spectre (l'ensemble des valeurs propres) est lui-même lié aux conditions aux limites imposées, on pressent le rôle des conditions aux limites dans le nombre et les caractéristiques des états stationnaires de l'équation de Fokker - Planck⁴². Pour voir ceci, revenons à l'équation (8.116) et essayons de trouver une solution indépendante du temps, $p_s(v)$; une telle solution satisfait :

$$0 = \gamma \frac{d}{dv} [v p_s(v)] + D_v \frac{d^2}{dv^2} p_s(v) . \quad (8.123)$$

Le rapport D_v/γ est homogène à (vitesse)²/temps/[γ] = (vitesse)² ; posons $u^2 = D_v/\gamma$ et intégrons (8.123) membre à membre ; il vient :

$$\frac{dp_s}{dv} + \frac{v}{u^2} p_s(v) = A , \quad (8.124)$$

où la constante d'intégration A est le rapport d'un courant de vitesse⁴³ J_v divisé par D_v ($A = J_v/D_v$, $[A] = 1/(\text{vitesse})^2$). Cette équation s'intègre en posant :

$$p_s(v) = e^{-v^2/(2u^2)} \phi(v) , \quad (8.125)$$

ce qui conduit à l'équation suivante pour la fonction ϕ :

$$\frac{d\phi}{dv} = A e^{+v^2/(2u^2)} . \quad (8.126)$$

Il en résulte :

$$p_s(v) = e^{-v^2/(2u^2)} p_s(0) + A \int_0^v dv' e^{-(v^2-v'^2)/(2u^2)} . \quad (8.127)$$

$p_s(0)$ et A sont des constantes d'intégration fixées par des conditions imposées au système. La solution à courant de vitesse nul ($A = 0$) est :

$$p_s(v) = e^{-v^2/(2u^2)} p_s(0) \quad (8.128)$$

qui se normalise ($-\infty < v < +\infty$) en :

$$p_s(v) = \frac{u}{\sqrt{2\pi}} e^{-v^2/(2u^2)} . \quad (8.129)$$

⁴¹C'est cette méthode que l'on utilise aussi, par exemple, pour résoudre l'équation de la chaleur.

⁴²Tout comme en Mécanique Quantique, les conditions aux limites jouent un rôle crucial ; on sait que ce sont elles qui, *via* le sens physique accordé à la fonction d'onde et l'exigence de sommabilité qui en découle, conduisent à la quantification spontanée de l'énergie des états liés.

⁴³homogène pour $d = 1$ à l'inverse d'un temps, voir par exemple (8.123).

Dans l'hypothèse de l'équilibre thermique, on sait que $D_v/\gamma = k_B T/m$, de sorte que :

$$p_s(v) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-mv^2/(2k_B T)} . \quad (8.130)$$

Ceci n'est rien d'autre que la distribution de Maxwell de la vitesse à une dimension.

8.5.2 Equation de Fokker - Planck pour la coordonnée (limite visqueuse de l'équation de Langevin)

Ayant obtenu l'information maximale pour la vitesse (sa distribution de probabilité), il est naturel de s'intéresser à la position en effectuant le même travail. En fait, une nouvelle difficulté surgit : on voit tout de suite que, en raison notamment de la corrélation entre force et vitesse ($\langle F(t)v(t') \rangle \neq 0$ si $t' > t$), le développement de Kramers - Moyal pour $x(t)$ fait intervenir la vitesse : on a donc en réalité deux processus aléatoires couplés. Au fond, ceci vient du fait que l'équation fondamentale de la dynamique relie la force à la dérivée *seconde* en temps de la position, et fait sortir du cadre strictement Markovien. On pourrait imaginer régler formellement cette difficulté en partant des équations de Hamilton (deux équations du *premier* ordre) ; toutefois, le problème, de scalaire devient matriciel (deux variables couplées), de sorte que la difficulté technique demeure.

Ce couplage disparaît dans la limite dite visqueuse, définie en disant que, l'amortissement étant supposé très fort, le terme d'inertie est toujours négligeable devant le terme de frottement représentant l'action lente, systématique, du fluide :

$$|m \frac{dv}{dt}| \ll \alpha v . \quad (8.131)$$

L'image que l'on peut se construire du frottement fort est celle d'une particule soumise à une force de rappel et qui, écartée de sa position d'équilibre, y revient "lentement" (au sens où toute l'énergie potentielle de départ est consommée presque exclusivement par frottement, l'énergie cinétique restant négligeable) et sans évidemment la dépasser (pas d'oscillations !). Dans ces conditions où l'inertie est négligeable, l'équation de Langevin en présence d'une force extérieure $F_0(x)$ certaine (non-aléatoire) se simplifie en :

$$\alpha \frac{dx}{dt} = F_0(x) + F(t) \quad (\alpha = m\gamma) . \quad (8.132)$$

À nouveau, il est possible d'écrire une équation de Fokker - Planck, mais, maintenant, elle sera associée au (seul) processus $x(t)$ et décrira la loi de répartition de la position et non plus de la vitesse comme antérieurement.

La procédure est la même que précédemment ; il faut calculer les moments M_n correspondant aux accroissements $\Delta x = x(t + \Delta t) - x(t)$, $x(t)$ jouant le rôle d'une condition initiale certaine. L'intégration de l'équation en temps de (8.132) fournit :

$$\Delta x \equiv x(t + \Delta t) - x(t) = \frac{1}{m\gamma} \int_t^{t+\Delta t} dt' [F_0(x(t')) + F(t')] . \quad (8.133)$$

En prenant la moyenne et en divisant par Δt :

$$M_1(x) \equiv \frac{1}{\Delta t} \langle \Delta x \rangle = \frac{1}{m\gamma} \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \int_t^{t+\Delta t} dt' [F_0(x(t')) + \langle F(t') \rangle] = \frac{1}{m\gamma} F_0(x) . \quad (8.134)$$

De la même façon :

$$\begin{aligned} M_2(x) \equiv \frac{1}{2} \frac{1}{\Delta t} \langle (\Delta x)^2 \rangle &= \frac{1}{(m\gamma)^2} \int_t^{t+\Delta t} dt' \int_t^{t+\Delta t} dt'' \langle [F_0(x(t')) + F(t')] [F_0(x(t'')) + F(t'')] \rangle \\ &= \frac{1}{(m\gamma)^2} [[F_0(x(t))\Delta t]^2 + g \Delta t] . \end{aligned} \quad (8.135)$$

Dans la limite $\Delta t = 0$, seul le second terme contribue à M_2 qui vaut donc :

$$M_2(x) = \frac{g}{2(m\gamma)^2} . \quad (8.136)$$

Les deux premiers moments sont les seuls à être non-nuls, toujours pour les mêmes raisons et seul M_1 dépend de x ; l'équation de Fokker - Planck pour l'équation de Langevin dans la limite visqueuse s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t} p(x, t) = -\frac{1}{m\gamma} \frac{\partial}{\partial x} [F_0(x)p(x, t)] + \frac{g}{2(m\gamma)^2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} p(x, t) . \quad (8.137)$$

Le premier terme est le courant de *drift* induit par la force extérieure, le second est le courant de diffusion.

Dans toute la suite, on suppose pour simplifier que la force F_0 est constante dans l'espace. Le rapport $F_0/(m\gamma)$, homogène à une vitesse⁴⁴, est constant et est manifestement la vitesse de dérive (moyenne), v , de la particule sous l'effet de la force extérieure F_0 . Quant au facteur $g/[2(m\gamma)^2]$, on sait que c'est précisément le coefficient de diffusion de la position, D . On a maintenant :

$$\frac{\partial}{\partial t} p(x, t) = -v \frac{\partial}{\partial x} p(x, t) + D \frac{\partial^2}{\partial x^2} p(x, t) . \quad (8.138)$$

Pour la condition initiale $p(x, t = 0) = \delta(x)$, la solution de (8.138) est :

$$p(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp \left[-\frac{(x - vt)^2}{4Dt} \right] \quad (8.139)$$

qui donne :

$$\langle x \rangle(t) = vt , \quad \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = 2Dt . \quad (8.140)$$

L'équation de Fokker - Planck (8.138) n'est rien d'autre que celle obtenue plus haut en examinant la limite continue de l'équation maîtresse sur réseau dans la limite où seuls des sauts entre premiers voisins sont possibles. On peut ainsi énoncer la conclusion : cette équation maîtresse est donc associée au mouvement Brownien dans la limite visqueuse où les effets d'inertie peuvent être négligés.

Il est intéressant de noter que c'est bien la dissymétrie des ordres de l'équation aux dérivées partielles vis-à-vis du temps et de l'espace⁴⁵ qui est responsable du caractère irréversible du mouvement. En effet, faisons tendre vers zéro la constante de diffusion D . L'équation (8.138) devient :

$$\frac{\partial}{\partial t} p(x, t) = -v \frac{\partial}{\partial x} p(x, t) , \quad (8.141)$$

équation (parfois appelée [7] équation de Liouville) où espace et temps figurent symétriquement par des dérivées du premier ordre. Sa solution – que l'on peut d'ailleurs trouver à vue en regardant (8.141) – est, pour la même la condition initiale $p(x, t = 0) = \delta(x)$ que précédemment, la limite⁴⁶ de (8.139) :

$$p(x, t) = \delta(x - vt) . \quad (8.143)$$

Ceci représente un paquet de probabilité qui ne s'étale pas : l'absence de diffusion redonne à toutes les particules de l'ensemble une trajectoire unique, que l'on peut trouver par l'équation fondamentale de la Dynamique, prise elle aussi dans la limite visqueuse. La suppression de la dérivée seconde en espace produit bien la limite purement mécanique⁴⁷.

Pour terminer, examinons les états stationnaires $p_s(x)$ de (8.138). Ils sont donnés par :

$$0 = -v \frac{\partial}{\partial x} p_s + D \frac{\partial^2}{\partial x^2} p_s . \quad (8.144)$$

⁴⁴D'après (8.132) on a maintenant $\langle v \rangle = F_0/(m\gamma)$: $1/(m\gamma)$ n'est autre que la mobilité μ , reliée à la constante de diffusion D par la relation d'Einstein $D/\mu = k_B T$.

⁴⁵alliée à la réalité des coefficients de l'équation de Fokker - Planck.

⁴⁶Pour une condition initiale quelconque, $p(x, t = 0)$, la solution dans la limite $D = 0$ est :

$$p(x, t) = p(x - vt, 0) . \quad (8.142)$$

⁴⁷La limite $D = 0$ est donc singulière, puisqu'elle produit un mouvement invariant par renversement du temps ; ceci n'est pas surprenant puisque l'ordre de l'équation aux dérivées partielles d'espace saute brutalement de 2 à 1 en $D = 0$, ce qui en un sens peut être vu comme la restauration d'une symétrie brisée par la diffusion. D'une façon générale, un petit paramètre en facteur du terme de plus haut degré (dans une équation différentielle ou une équation aux dérivées partielles) constitue une perturbation *singulière*, que l'on doit – et sait – traiter par des moyens appropriés pour trouver des solutions asymptotiques. Un exemple connu est celui de l'équation de Schrödinger – qui contient \hbar^2 en facteur du Laplacien – et pour laquelle la méthode WKB fournit des solutions valides dans la limite quasi-classique (grands nombres quantiques).

En posant $k = v/D$ (k^{-1} est une longueur), une intégration membre à membre donne :

$$\frac{dp_s}{dx} - k p_s(x) = C , \quad (8.145)$$

où C est une constante, homogène à l'inverse du carré d'une longueur (p_s est une densité de probabilité). La solution générale de cette équation est :

$$p_s(x) = -\frac{C}{k} + C' e^{kx} , \quad (8.146)$$

où C' est une autre constante d'intégration. Il est bien clair que cette solution ne convient pas en général, puisqu'elle n'est pas normalisable. Si k est positif (force F_0 dirigée dans le sens des abscisses croissantes), elle diverge ; si C est différent de zéro, elle tend vers une constante à condition que k soit négatif. Les seules solutions acceptables sont donc celles où à la fois C est nul, où k est négatif, et seulement dans le cas où le mouvement est confiné dans la région $x > 0$. Ainsi, l'équation examinée, en l'absence d'un tel confinement ($-\infty < x < +\infty$), n'a pas d'états stationnaires non triviaux, ce que l'on pouvait déjà deviner au vu de la solution transitoire obtenue ci-dessus : la gaussienne en question ne fait que s'étaler (en se déplaçant) de sorte que l'état final est celui où la répartition est "presque" identiquement nulle (il reste que son intégrale dans tout l'espace est une constante) ; physiquement, il est clair que cet état final doit être l'un des états d'équilibre, qui est donc trivial.

Si on considère le cas où, au contraire, x est confiné au demi-axe positif (par exemple : barrière réfléchissante en $x = 0$, donc courant nul en $x = 0$), il n'existe qu'un tel état normalisable :

$$p_s(x) = C' e^{kx} \quad (k = \frac{v}{D} \equiv \frac{F_0}{m\gamma D} < 0) , \quad (8.147)$$

qui, une fois normalisé (sur $x \geq 0$) est :

$$p_s(x) = |k| e^{-|k|x} \equiv \frac{|v|}{D} e^{-\frac{|v|}{D}x} \quad (8.148)$$

La condition sur le signe de v est transparente : elle signifie que F_0 est négatif, c'est-à-dire que la force extérieure tire sur la particule dans le sens des x décroissants. L'état d'équilibre résulte d'un compromis : la force tire vers la gauche (courant de convection, $J_{\text{drift}} = p_s v$), cependant que le courant de diffusion ($J_{\text{diffusion}} = -D p'_s$) est, dans l'état d'équilibre, dirigé vers la droite. L'existence d'un tel état stationnaire dans ces conditions est possible si le mouvement est confiné aux abscisses positives : pour qu'une colonne d'air en présence de gravité puisse trouver un équilibre, il faut un récipient dont le fond est en bas !

Il est également facile d'obtenir la solution stationnaire de (8.137) dans le cas d'une force variable dans l'espace, $F_0(x)$. Cette solution satisfait :

$$0 = -\frac{1}{m\gamma} \frac{\partial}{\partial x} [F_0(x) p_s(x)] + \frac{g}{2(m\gamma)^2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} p_s(x) . \quad (8.149)$$

Une intégration membre à membre donne :

$$\frac{g}{2(m\gamma)^2} \frac{\partial}{\partial x} p_s(x) - \frac{1}{m\gamma} [F_0(x) p_s(x)] = C , \quad (8.150)$$

C étant la valeur constante du courant. La solution à courant nul ($C = 0$) est donc :

$$p_s(x) = p_s(0) e^{-(2m\gamma/g) \int_0^x dx' F_0(x')} . \quad (8.151)$$

À une dimension d'espace, on peut toujours écrire que la force dérive d'un potentiel, $F_0(x) = -dV/dx$; par ailleurs $D = g/[2(m\gamma)^2]$ et $\mu = 1/(m\gamma)$. Finalement, (8.151) s'écrit :

$$p_s(x) = A p_s(0) e^{-(\mu/D) V(x)} \quad (8.152)$$

où la constante multiplicative A s'obtient par normalisation. Par la relation d'Einstein, le rapport D/μ est égal à $k_B T$; finalement :

$$p_s(x) = A p_s(0) e^{-V(x)/(k_B T)} . \quad (8.153)$$

Ainsi, dans la limite visqueuse, la distribution de probabilité est un facteur de Boltzmann où l'énergie se réduit, sans surprise, à l'énergie potentielle.

Toutes les solutions stationnaires de l'équation de Fokker - Planck à une dimension, quelles que soient les conditions aux limites, correspondent à un courant J constant dans l'espace. En effet, cette équation est une équation de *conservation* pour un fluide de probabilité (voir (8.67) et (8.68)) contenant une densité de probabilité p et son courant associé J ; à une dimension d'espace, on a :

$$\frac{\partial}{\partial t} p(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} J(x, t) , \quad J(x, t) = \frac{F_0(x)}{m\gamma} p(x, t) - \frac{\partial}{\partial x} [D(x) p(x, t)] , \quad (8.154)$$

où a été rétablie la possible dépendance du coefficient de diffusion par rapport à la coordonnée. Dans un état stationnaire, J , indépendant de t puisque p ne dépend pas de t , est aussi tel que $J(x) = C^{\text{ste}}$ ⁴⁸. Dans le cas particulier traité ci-dessus, il est facile de voir directement que, compte tenu du confinement, donc de la réflexion totale en $x = 0$, le courant J est nul en $x = 0$. Comme c'est une constante dans l'espace, il est nul partout. La solution $p_s(x)$ donnée par (8.148) correspond bien à un courant nul, exprimant le fait que toute particule arrivant en $x = 0$ repart en sens inverse. D'une façon générale, à $d = 1$, le courant stationnaire, constant dans l'espace, ne peut qu'être *nul* en l'absence de sources.

Remarque

Il s'agit de voir comment on peut exprimer tous les moments d'une variable aléatoire gaussienne en fonction seulement des deux premiers. Pour une variable centrée, la loi de distribution est :

$$G(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} \quad (8.155)$$

et a pour fonction caractéristique $\phi(t)$:

$$\phi(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{itx} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} = e^{-\frac{1}{2}\sigma^2 t^2} . \quad (8.156)$$

Plus généralement, un ensemble de N variables centrées x_1, x_2, \dots, x_N constitue une variable aléatoire à N dimensions, \vec{x} , dont la loi de répartition est $G(x_1, x_2, \dots, x_N)$; cette variable sera dite gaussienne si sa fonction caractéristique $\phi(t_1, t_2, \dots, t_N)$:

$$\phi(t_1, t_2, \dots, t_N) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx_1 \int_{-\infty}^{+\infty} dx_2 \dots \int_{-\infty}^{+\infty} dx_N e^{i \sum_{n=1}^N t_n x_n} G(x_1, x_2, \dots, x_N) \quad (8.157)$$

est l'exponentielle d'une forme quadratique :

$$\phi(t_1, t_2, \dots, t_N) = e^{-\frac{1}{2} \sum_{n,m=1}^N c_{nm} t_n t_m} . \quad (8.158)$$

Les dérivées (partielles) de ϕ par rapport aux t_n (qui sont les composantes d'un certain vecteur \vec{t}) donnent les moments des composantes de \vec{x} . Comme $\langle x_n x_m \rangle = \langle x_m x_n \rangle$, la matrice des c_{nm} est une matrice symétrique. Par ailleurs, en écrivant que $\langle [\sum_{n=1}^N \lambda_n x_n]^2 \rangle$ est forcément positif, on peut montrer que la matrice des c_{nm} est définie positive (toutes ses valeurs propres sont strictement positives) et qu'elle a donc un inverse. La transformée de Fourier de ϕ est visiblement une gaussienne, exponentielle d'une forme quadratique pas forcément diagonale et concernant de ce fait des variables corrélées.

Il est visible, par dérivations successives de (8.158) en $\vec{t} = 0$, que tous les moments d'ordre impair sont nuls. Les moments d'ordre $2r$ sont, eux différents de zéro. Par exemple, pour $r = 2$, on trouve facilement en calculant les dérivées d'ordre 4 que :

$$\langle x_i x_j x_k x_l \rangle = \langle x_i x_j \rangle \langle x_k x_l \rangle + \langle x_i x_k \rangle \langle x_j x_l \rangle + \langle x_i x_l \rangle \langle x_j x_k \rangle . \quad (8.159)$$

Ce résultat est remarquable : il montre que les moments d'ordre 4 s'expriment en fonction des moments d'ordre 2. Ceci se généralise : tous les moments d'ordre $2r$ s'obtiennent uniquement en fonction des

⁴⁸À plusieurs dimensions d'espace, le courant stationnaire satisfait $\text{div } \vec{J} = 0$, ce qui n'impose évidemment pas que le courant soit identiquement nul. Par exemple, à deux dimensions, il peut exister des courants permanents en boucle. Clairement, la topologie de l'espace joue un rôle décisif pour l'existence ou non de courants permanents.

moments d'ordre 2. Ce fait est l'une des caractéristiques d'une variable gaussienne (à N dimensions) et joue un rôle déterminant dans les applications puisque les variables gaussiennes sont omniprésentes en physique (et ailleurs). En toute généralité, les moments d'ordre $2r$ se trouvent en combinaison linéaire de produits des moments à deux, chaque produit contenant r facteurs, déduits de l'ordre canonique par des appariements des variables (contractions) ; dans la combinaison linéaire, il y a en tout $(2r)!/(2^r r!)$ contractions⁴⁹.

Considérons maintenant un processus aléatoire : au bout de N instants, c'est une variable aléatoire à N dimensions. Si ce processus est gaussien, ces N valeurs sont distribuées suivant une loi de répartition dont la fonction caractéristique est de la forme indiquée ci-dessus et dont tous les moments obéissent aux lois précisées.

Pour la force de Langevin supposée gaussienne, on voit ainsi que les moments d'ordre 4 (à titre d'exemple) sont donnés par :

$$\begin{aligned} \langle F(t_1)F(t_2)F(t_3)F(t_4) \rangle = & \langle F(t_1)F(t_2) \rangle \langle F(t_3)F(t_4) \rangle + \langle F(t_1)F(t_3) \rangle \langle F(t_2)F(t_4) \rangle + \\ & \langle F(t_1)F(t_4) \rangle \langle F(t_3)F(t_2) \rangle . \end{aligned} \quad (8.160)$$

Chaque moyenne quadratique en F est une fonction de Dirac, d'après (8.105) : l'ordre en Δt de l'intégrale quadruple conduisant à M_4 est donc bien $(\Delta t)^2$, de sorte que $M_4 \propto \Delta t$; plus généralement, l'intégrale relative au moment d'ordre $2r$, est en $(\Delta t)^r$, donnant $M_{2r} \propto (\Delta t)^{r-1}$. Ainsi, $M_{2r, r>1}$, est bien nul dans la limite $\Delta t = 0$: le processus décrit par l'équation de Langevin en bruit blanc obéit donc à une stricte équation de Fokker - Planck où les dérivées partielles d'"espace" sont au plus d'ordre 2.

⁴⁹On rencontre exactement le même type de contractions en Seconde Quantification ; dans ce contexte, le résultat analogue, exprimé par (8.159) pour les moments d'ordre 4, est connu sous le nom de Théorème de Wick.

Bibliographie

- [1] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, et B. Roulet, *Eléments de Physique Statistique* (Hermann, Paris, France, 1989).
- [2] F. Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics* (McGraw-Hill, New York, 1965).
- [3] Alfred Renyi, *Calcul des probabilités et introduction à la théorie de l'information* (Dunod, Paris, 1966).
- [4] A. Sokal et J. Bricmont, *Impostures intellectuelles* (Odile Jacob, Paris, 1997).
- [5] L. D. Landau et E. M. Lifshitz, *Statistical Physics* (Pergamon, New York, 1994).
- [6] E. W. Montroll et B. J. West, in *Fluctuation Phenomena*, edited by E. W. Montroll et J. L. Lebowitz (North - Holland, Amsterdam, 1979).
- [7] C. W. Gardiner, *Handbook of Stochastic Methods for Physics, Chemistry and the Natural Sciences* (Springer, Berlin, 1990).
- [8] D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics* (Harper & Row, New York, 1973).
- [9] D. Forster, *Hydrodynamic Fluctuations, Broken Symmetries and Correlation Functions* (Benjamin, Reading, 1975).
- [10] L. P. Kadanoff et P. C. Martin, *Ann. Phys.* **24**, 419 (1963).
- [11] W. Marshall et S. W. Lovesey, *Theory of Thermal Neutron Scattering* (Clarendon Press, Oxford, 1971).
- [12] R. Kubo, in *Statistical Mechanics of Equilibrium and Non-Equilibrium*, edited by J. MEIXNER (North - Holland, Amsterdam, 1957).
- [13] C. Cohen-Tannoudji, cours du Collège de France, 1977-1978.
- [14] R. Kubo, M. Toda, et N. Hashitsume, *Statistical Physics II* (Springer, Berlin, 1995).
- [15] I. Z. Fischer, *Statistical Theory of Liquids* (The University of Chicago Press, Chicago and London, 1964).
- [16] N. H. March, *Liquid Metals* (Pergamon Press, London, 1968).
- [17] N. Goldenfeld, *Lectures on Phase Transitions and the Renormalization Group* (Addison - Wesley Publishing Co, Reading, 1992).
- [18] R. J. Glauber, *Phys. Rev. Lett.* **4**, 294 (1963).
- [19] L. Onsager, *Phys. Rev.* **65**, 117 (1944).
- [20] G. F. Newell et E. W. Montroll, *Rev. Mod. Phys.* **25**, 353 (1953).
- [21] C. J. Thompson, *Mathematical Statistical Mechanics* (The Macmillan Company, New York, 1972).
- [22] G. Gallavotti, *Statistical Mechanics* (Springer, Berlin, 1999)
- [23] C. N. Yang, *Phys. Rev.* **85**, 808 (1952).
- [24] K. Huang, *Statistical Mechanics* (John Wiley, New York, 1987).

- [25] M. L. Bellac, *Des Phénomènes Critiques aux Champs de Jauge* (InterEditions/CNRS, Paris, 1988).
- [26] R. P. Feynman et A. R. Hibbs *Quantum Mechanics and Path Integrals* (McGraw-Hill, New York, 1965)
- [27] L. P. Kadanoff *et al.*, Rev. Mod. Phys. **39**, 395 (1967).
- [28] J. Perrin, *Les atomes* (Flammarion, Paris, 1991).
- [29] N. Wax, *Selected Papers on Noise and Stochastic Processes* (Dover, New York, 1954).
- [30] S. Chandrasekhar, Rev. Mod. Phys. **15**, 1 (1943).
- [31] A. Einstein, Ann. Phys. (Leipzig) **17**, 756 (1905).
- [32] N. G. van Kampen, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry* (North - Holland, Amsterdam, 1992).
- [33] H. Risken, *The Fokker - Planck Equation* (Springer, Berlin, 1984).