

Suite du § A

④ Fonctions de corrélation symétrique et canonique

a) Définitions - Interprétation physique

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

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

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

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

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

- les fonctions de réponse $\tilde{\chi}_{BA}(t)$ et spectrale $\tilde{\xi}_{BA}(\omega)$ introduites en (V-9) et (V-22) sont proportionnelles à des commutateurs divisés par $\hbar$ dont la limite classique est proportionnelle à un crochet de Poisson ne ressemblant pas à (VI-2).
- Il existe cependant une autre fonction, introduite plus haut, dont la limite classique coïncide avec VI-2 : c'est la "fonction de corrélation canonique" :

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

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

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

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

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

b) Transformées de Fourier

- Soient $S_{BA}(\omega)$ et $K_{BA}(\omega)$ les T.F. de $\tilde{S}_{BA}(t)$ et $\tilde{K}_{BA}(t)$.
- De l'équation (V-49), on déduit immédiatement que :

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

- Par ailleurs, on a

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Tableau récapitulatif

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

① Démonstration du (premier) théorème fluctuation-dissipation

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

a) Etude générale

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

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

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

ce que l'on peut encore écrire

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

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

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

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

ce qui donne, par transformation de Fourier :

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

égalité qui porte le nom de 1^{er} théorème fluctuation-dissipation

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

b) Application au mouvement Brownieni) Hamiltonien H du système

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

- D'où les fonctions

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

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

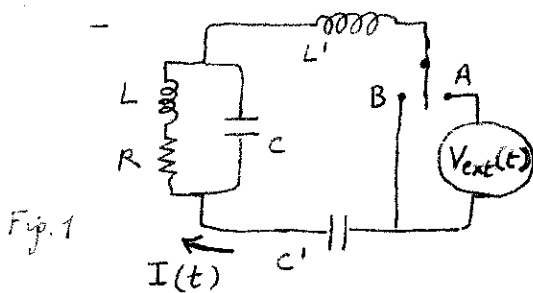
iii) Expression du 1^{er} théorème fluctuations-dissipation.

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

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

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

c) Autre applications : démonstration du théorème de Nyquist.



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

- Supposons d'abord l'interrupteur en A.

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

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

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

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

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

moyenne qui est maintenant nulle.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

② Utilisation des symétries du problème.

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

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

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

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

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

d'où l'on tire

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

(ii) De la relation

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

on tire

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

De manière analogue, on démontre que seuls $\tilde{\xi}_{V_x X}$, $\tilde{\xi}_{V_y Y}$, $\tilde{\xi}_{V_z Z}$ sont non nuls.

(ii) L'invariance par rotation permet ensuite de montrer que ces 3 fonctions sont égales. Remontant aux fonctions de corrélation grâce à (VI-16), on démontre également que toutes les corrélations croisées entre composantes différentes de V sont nulles, ...

On peut donc en conclusion remplacer le problème du m^{ou} Brownien à 3 dimensions par 3 problèmes identiques à 1 dimension.

c) Une symétrie très générale : le renversement du temps

- Dans les situations compliquées où aucune symétrie spatiale n'existe, il subsiste cependant en général une symétrie intéressante : l'invariance de H par renversement du sens du temps.

- Une telle opération de symétrie est décrite par un opérateur anti-unitaire $\mathcal{T}$. Le caractère anti-linéaire de $\mathcal{T}$ exige certaines précautions notées ci-dessous.

$$(i) \text{ si } c \text{ constante} \quad \mathcal{T} c \mathcal{T}^+ = c^* \quad (VI-31)$$

$$(ii) \langle X | \mathcal{T} | \varphi \rangle \text{ n'a pas de sens. Il faut indiquer si } \mathcal{T} \text{ agit sur le ket ou le bra et l'on a } \langle X | (\mathcal{T} | \varphi \rangle) = (\langle X | \mathcal{T}) | \varphi \rangle^* \quad (VI-32)$$

Par contre, $\mathcal{T}$ étant unitaire

$$\text{si } \{ | \varphi_n \rangle \} \text{ base } \perp \text{ alors } \{ | \mathcal{T} \varphi_n \rangle \} \text{ est aussi une base} \quad (VI-33)$$

- Signature ϵ_A d'un opérateur A .

De très nombreux opérateurs A se transforment très simplement sous l'effet de $\mathcal{T}$:

$$\mathcal{P} A \mathcal{P}^+ = \epsilon_A A \quad \text{avec } \epsilon_A = +1 \text{ ou } -1 \quad (VI-34) \quad (VI-7)$$

Par exemple $\mathcal{P}$ ne change pas les positions mais renverse les vitesses

$$\mathcal{P} X \mathcal{P}^+ = X \quad \mathcal{P} V \mathcal{P}^+ = -V \quad (VI-35)$$

- De (VI-34) et (VI-31) on déduit que si $\mathcal{P} H \mathcal{P}^+ = H$

$$\mathcal{P} A(t) \mathcal{P}^+ = \mathcal{P} e^{iHt/\hbar} \mathcal{P}^+ \mathcal{P} A \mathcal{P}^+ \mathcal{P} e^{-iHt/\hbar} \mathcal{P}^+ = e^{-iHt/\hbar} \epsilon_A A e^{iHt/\hbar} = \epsilon_A A(-t) \quad (VI-36)$$

- En présence d'un champ magnétique statique $\vec{B}_0$, considéré comme un champ extérieur appliqué, H n'est plus invariant par renversement du temps. $\vec{B}_0$ est couple à des grandeurs de signature -1 (comme les moments magnétiques), de sorte que le transformé de H par $\mathcal{P}$ correspond à l'hamiltonien du même système dans le champ $-\vec{B}_0$

$$\mathcal{P} H(\vec{B}_0) \mathcal{P}^+ = H(-\vec{B}_0) \quad (VI-37)$$

d) Conséquences de l'invariance par renversement du temps : Relations de réciprocité (relations d'Onsager).

- Il semble intéressant d'essayer de relier $\tilde{\xi}_{BA}(t)$, c-à-d la réponse de B à une excitation sur A à $\tilde{\xi}_{AB}(t)$, c-à-d la réponse de A à une excitation sur B (exemple concret : une contrainte appliquée sur un cristal piézoélectrique fait apparaître une charge ; on peut aussi appliquer une charge et provoquer une modification d'épaisseur. Peut-on relier les coefficients de ces 2 effets ?)

- Si l'on se reporte aux relations générales établies en a, on voit qu'elles ne relient $\tilde{\xi}_{BA}(t)$ qu'à $\tilde{\xi}_{AB}(-t)$. Pour répondre à la question que nous venons de poser, il faut pouvoir changer le signe de t dans $\tilde{\xi}_{AB}(-t)$ ce qui montre la nécessité de faire intervenir $\mathcal{P}$. Ceci se comprend d'ailleurs bien physiquement : les relations éventuelles entre processus $A \rightarrow B$ et $B \rightarrow A$ doivent découler de la microreversibilité.

- Supposons donc H , et par suite ρ_{eq} , invariants par $\mathcal{P}$

$$\mathcal{P} H \mathcal{P}^+ = H \quad \mathcal{P} \rho_{eq} \mathcal{P}^+ = \rho_{eq} \quad (VI-38)$$

et transformons l'expression de $\langle B(t) A \rangle_{eq}$ comme dans le § b ci-dessus

$$\begin{aligned} \langle B(t) A \rangle_{eq} &= \sum_n \langle \varphi_n | \rho_{eq} B(t) A | \varphi_n \rangle = \sum_n \langle \varphi_n | \underbrace{(\mathcal{P}^+ \mathcal{P} \rho_{eq} \mathcal{P}^+)}_{\rho_{eq}} \underbrace{\mathcal{P}^+ B(t) \mathcal{P}}_{\epsilon_B B(-t)} \underbrace{\mathcal{P}^+ A \mathcal{P}}_{\epsilon_A A} \underbrace{\mathcal{P}^+}_{1} | \varphi_n \rangle \\ &= \epsilon_A \epsilon_B \sum_n \langle \varphi_n | (\mathcal{P}^+ \rho_{eq} B(-t) A | \mathcal{P} \varphi_n \rangle) \\ &= \epsilon_A \epsilon_B \sum_n \langle \mathcal{P} \varphi_n | \rho_{eq} B(-t) A | \mathcal{P} \varphi_n \rangle^* = \epsilon_A \epsilon_B \left(\text{Tr } \rho_{eq} B(-t) A \right)^* = \epsilon_A \epsilon_B \langle AB(-t) \rangle_{eq} \\ &= \epsilon_A \epsilon_B \langle A(t) B \rangle_{eq} \quad (VI-39) \end{aligned}$$

On a supposé $A = A^+$ $B = B^+$ et utilisé la stationnarité ainsi que (VI-38), (VI-31), (VI-32), (VI-34) et (VI-36). On démontrerait de même que $\langle A B(t) \rangle_{eq} = \epsilon_A \epsilon_B \langle B A(t) \rangle_{eq}$. On en déduit les relations de réciprocité :

$$\boxed{\tilde{\xi}_{BA}(t) = \epsilon_A \epsilon_B \tilde{\xi}_{AB}(t) \quad \tilde{\xi}_{BA}(\omega) = \epsilon_A \epsilon_B \tilde{\xi}_{AB}(\omega)} \quad (VI-40)$$

De (V-23), on déduit aussi $\tilde{\chi}_{BA}(t) = \epsilon_A \epsilon_B \tilde{\chi}_{AB}(t) \quad (VI-41)$

- les relations (VI-40) se généralisent aisément, grâce à (VI-37), au cas où il y a un champ magnétique statique $\vec{B}_0$ $\tilde{\xi}_{BA}(\omega, \vec{B}_0) = \epsilon_A \epsilon_B \tilde{\xi}_{AB}(\omega, -\vec{B}_0) \quad (VI-42)$

- Application au mouvement Brownien (établissement de relations utiles pour le § suivant)

• De (VI-35) et (VI-40) on déduit aisément :

$$\xi_{vx}(\omega) = -\xi_{xv}(\omega) \quad (VI-43)$$

- Jointe à (VI-26), la relation (VI-43) montre que $\xi_{vx}(\omega)$ est imaginaire pur.
- Montrons maintenant que l'on peut exprimer $\xi_{vx}(\omega)$ en fonction de $\chi_{vx}(\omega)$ très simplement. De (VI-41) on déduit aisément (avec $B=v$ $A=x$):

$$\chi_{vx}(\omega) = -\chi_{xv}(\omega) \quad (VI-44)$$

On déduit alors immédiatement de (V-28) que

$$\xi_{vx}(\omega) = \frac{1}{2i} [\chi_{vx}(\omega) - \chi_{xv}^*(\omega)] = \frac{1}{2i} [\chi_{vx}(\omega) + \chi_{xv}(\omega)] = -i \operatorname{Re} \chi_{vx}(\omega) \quad (VI-45)$$

- Enfin, bien qu'une telle relation n'ait rien à voir avec $\mathcal{F}$, essayons de relier $\xi_{vx}(\omega)$ à $\xi_{xx}(\omega)$. Comme $\xi_{vx}(t) = \frac{1}{2k} \frac{d}{dt} \langle [X(t), \dot{X}] \rangle_{eq} = \frac{1}{2k} \frac{d}{dt} \xi_{xx}(t)$, on obtient par TF

$$\xi_{xv}(\omega) = -i\omega \xi_{xx}(\omega) \quad (VI-46)$$

③ Etude, sur l'exemple simple du mouvement Brownien, du comportement aux temps t très longs ou aux fréquences ω très basses.

a) Les prévisions du modèle de Langevin pour $\omega \rightarrow 0$

- A partir de l'équation de Langevin écrite pour $\vec{v}(t)$ en présence de $F_{ext}(t)$

$$\frac{d}{dt} \vec{v}(t) = -\gamma \vec{v}(t) + \frac{1}{m} F_{ext}(t) \quad (VI-47)$$

on obtient aisément la valeur phénoménologique suivante pour la susceptibilité $\chi_{vx}(\omega)$

$$\chi_{vx}(\omega) = \frac{1}{m} \frac{1}{-i\omega + \gamma} \quad (VI-48)$$

- On déduit alors immédiatement de (VI-45) que

$$\xi_{vx}(\omega) = -\frac{i}{m} \frac{\gamma}{\gamma^2 + \omega^2} \quad (VI-49)$$

et par suite

$$\xi_{vx}(0) = -\frac{i}{\gamma m} \neq 0 \quad (VI-50)$$

- Un tel résultat est en contradiction avec l'expression (V-18) de $\xi_{AB}(\omega)$.

En effet, un vrai système physique, fini, est toujours enfermé dans un récipient et a, par suite de ces conditions aux limites bien définies, un spectre discret. $\xi_{BA}(\omega)$ est donc une suite de fonctions δ centrées sur les diverses fréquences de Bohr $(E_n - E_q)$ du système avec des coefficients proportionnels à $\pi_n - \pi_q$. Comme $\pi_n - \pi_q = 0$ si $E_n - E_q$ le coefficient de $\delta(0)$ est nul et $\xi_{BA}(0) = 0$.

Le fait que le modèle de Langevin conduise à un résultat différent (VI-50) est donc lié à ce que, dans ce modèle, on n'impose aucune contrainte au déplacement de la particule dans l'espace.

b) Amélioration possible du modèle.

- Un moyen, très simple mathématiquement, de "simuler" un confinement de la particule, consiste à ajouter à l'équation de Langevin (VI-47) un terme de force de rappel, $-\omega_0^2 x$, qu'il n'y a qu'à prendre ω_0 très petit devant γ . On obtient alors l'équation

$$\frac{d^2}{dt^2} \bar{x}(t) = -\gamma \frac{d}{dt} \bar{x}(t) - \omega_0^2 \bar{x}(t) + \frac{1}{m} F_{ext}(t) \quad (VI-51)$$

- La susceptibilité $\chi_{xx}(\omega)$ [on excite avec une force parallèle à Ox et on observe $\langle x \rangle$], se calcule alors immédiatement à partir de (VI-51)

$$\chi_{xx}(\omega) = \frac{1}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (VI-52)$$

Comme $x = x^+$, la fonction spectrale $\xi_{xx}(\omega)$ est d'après (V-29) la partie imaginaire de $\chi_{xx}(\omega)$

$$\xi_{xx}(\omega) = \frac{1}{m} \frac{\omega \gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad (VI-53)$$

[VI-9]

La relation (VI-46) permet enfin de calculer $\xi_{vx}(\omega)$ en fonction de $\xi_{xx}(\omega)$

$$\xi_{vx}(\omega) = -i\omega \xi_{xx}(\omega) = -\frac{i}{m} \frac{\gamma \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad (VI-54)$$

- la comparaison entre les 2 expressions phénoménologique (VI-49) et (VI-54) de $\xi_{vx}(\omega)$ est faite sur la figure 2 (on nous avons supposé $\omega_0 \ll \gamma$)

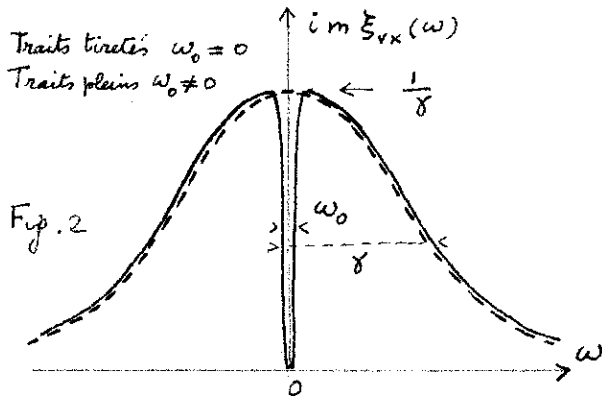


Fig. 2

On voit que les 2 courbes correspondantes coïncident pratiquement, sauf au voisinage de l'origine sur un intervalle de largeur ω_0 . En présence d'une force de rappel, aussi petite soit-elle, on a

$$\xi_{vx}(0) = 0 \quad (VI-55)$$

Puis, quand ω croît à partir de 0, la courbe correspondant à (VI-54) croît très vite pour atteindre la valeur correspondant à (VI-49) sur un intervalle de largeur ω_0 .

La difficulté correspondant à (VI-50) est donc résolue, mais la nouvelle fonction $\xi_{vx}(\omega)$ obtenue en (VI-54) reste toujours différente d'une suite discrète de fonctions δ . Ceci est mis sur lui au fait que le confinement simultané par la force de rappel n'est pas assez réaliste.

Nous allons voir cependant, en analysant le rôle de la durée de l'expérience, qu'un tel défaut n'est absolument pas dramatique.

c) Importance de la durée de l'expérience

- Voyons tout d'abord dans quel type d'expérience on est sensible à une grandeur "statistique" comme la susceptibilité statique $\chi_{vx}(0)$. D'après la discussion du § A 3 à page V 7, on peut par exemple mesurer la vitesse limite atteinte par la particule Brownienne lorsqu'on lui applique progressivement une force variant lentement de 0 à F en un temps $1/\epsilon$ suffisamment long.

En particulier, la vitesse atteinte au bout d'un temps d'application de la force F, $\langle V(0) \rangle_{\text{neq.}}$, est d'après (V-38) donnée par

$$\frac{\langle V(0) \rangle_{\text{neq.}}}{F} = \frac{1}{\pi} \int d\omega \frac{\xi_{vx}(\omega)}{\omega - i\epsilon} \quad (VI-56)$$

Il ne faut absolument pas perdre de vue que, dans (V-56), ϵ n'est pas un artifice mathématique, mais a un sens physique bien précis : c'est l'inverse de la durée de l'expérience.

- Voyons maintenant ce que l'on obtient en reportant dans (VI-56) l'une ou l'autre des 2 expressions (VI-49) ou (VI-54) de $\xi_{vx}(\omega)$. Comme

$$\frac{1}{\pi} \frac{1}{\omega - i\epsilon} = \frac{1}{\pi} \frac{\omega}{\omega^2 + \epsilon^2} + \frac{i}{\pi} \frac{\epsilon}{\omega^2 + \epsilon^2} \quad (VI-57)$$

et que $\xi_{vx}(\omega)$ est une fonction paire de ω , seul le dernier terme de (VI-57) intervient. Il faut donc, d'après (VI-56), intégrer sur ω le produit de $\xi_{vx}(\omega)$ par la fonction $\frac{1}{\pi} \frac{\epsilon}{\omega^2 + \epsilon^2}$, centrée en $\omega = 0$, de largeur ϵ et d'aire totale égale à 1.

Deux cas limites sont alors à distinguer.

$$(i) \quad \omega_0 \ll E \ll \gamma$$

VI-10

La fonction $E/\eta(\omega^2 + E^2)$ a une largeur beaucoup plus grande que celle du "noir" apparaissant sur (VI-54) au voisinage de 0, mais beaucoup plus petite que la largeur γ des 2 courbes. On obtient alors le même résultat que l'on parle de (VI-49) ou (VI-54)

$$\frac{\langle V(0) \rangle_{\text{noir}}}{F} = \frac{1}{m\gamma} \quad (VI-58)$$

Physiquement, la force est appliquée en un temps E^{-1} suffisamment long devant γ^{-1} pour qu'une vitesse limitée soit atteinte, mais suffisamment court par devant ω_0^{-1} pour que la force de rappel n'ait pu encore se faire sentir (par suite d'un déplacement insuffisant de la particule).

$$(ii) \quad E \ll \gamma$$

Dans ce cas, le dernier terme de (VI-57) se comporte comme une vraie fonction $\delta(\omega)$ et on obtient $1/m\gamma$ pour le 1^{er} cas, 0 pour le 2^{em}.

La durée de l'expérience est alors si longue, que la particule s'est écartée de l'origine suffisamment pour que la force de rappel compense exactement la force appliquée (plus précisément, la particule est allée se coller sur les parois du récipient).

En conclusion, si l'on n'est pas intéressé par les "effets de bord", il ne faut pas que la durée de l'expérience soit trop longue, et dans ce cas, les 2 expressions (VI-49) et (VI-54) sont équivalentes.

Par ailleurs, pour un système macroscopique, la distance η entre les diverses fonctions $\delta(\omega - \omega_n q)$ constituant la vraie fonction spectrale $\mathbb{E}_{BA}(\omega)$ est désespérément petite devant l'inverse E de n'importe quelle durée raisonnable pour une expérience, de sorte qu'il est tout à fait illusoire d'essayer d'observer cette structure de $\mathbb{E}_{BA}(\omega)$ et les effets récurrents correspondants. Le E qui apparaît dans les formules est donc très grand devant η et on peut donc remplacer la vraie fonction $\mathbb{E}_{BA}(\omega)$ par une "fonction moyennée" sur un intervalle E autour de chaque valeur de ω et qui acquiert de ce fait un aspect continu ("time-smoothing").

Mentionnons enfin une raison fondamentale pour ne pas prendre des temps d'expérience trop longs si l'on veut utiliser la théorie de la réponse linéaire pour effectuer les prévisions physiques. Le calcul perturbatif de $\langle B(t) \rangle_{n,q}$ ne serait alors plus valable. Par exemple l'excitation $-a(t)A$, aussi faible soit-elle, finirait par "changer" le système.