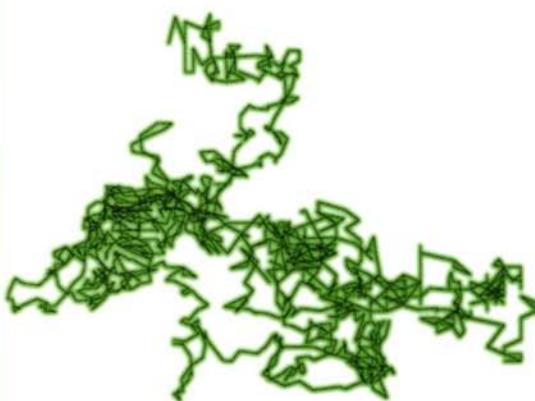


Noëlle POTTIER

Physique statistique hors d'équilibre

Processus irréversibles linéaires



SAVOIRS ACTUELS

CNRS ÉDITIONS


EDP
SCIENCES

Noëlle Pottier

Professeur à l'Université Paris Diderot-Paris 7

**Physique statistique
hors d'équilibre**

Processus irréversibles linéaires

S A V O I R S A C T U E L S

EDP Sciences/CNRS ÉDITIONS

Illustration de couverture : trajectoire brownienne diffusive d'une bille micrométrique dans un verre colloïdal (B. Abou and F. Gallet, *Phys. Rev. Lett.* 93, 160603 (2004)).

Imprimé en France

© 2007, **EDP Sciences**, 17, avenue du Hoggar, BP 112, Parc d'activités de Courtabœuf,
91944 Les Ulis Cedex A
et

CNRS ÉDITIONS, 15, rue Malebranche, 75005 Paris.

Tous droits de traduction, d'adaptation et de reproduction par tous procédés réservés pour tous pays. Toute reproduction ou représentation intégrale ou partielle, par quelque procédé que ce soit, des pages publiées dans le présent ouvrage, faite sans l'autorisation de l'éditeur est illicite et constitue une contrefaçon. Seules sont autorisées, d'une part, les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective, et d'autre part, les courtes citations justifiées par le caractère scientifique ou d'information de l'œuvre dans laquelle elles sont incorporées (art. L. 122-4, L. 122-5 et L. 335-2 du Code de la propriété intellectuelle). Des photocopies payantes peuvent être réalisées avec l'accord de l'éditeur. S'adresser au : Centre français d'exploitation du droit de copie, 3, rue Hautefeuille, 75006 Paris. Tél. : 01 43 26 95 35.

ISBN EDP Sciences 978-2-86883-934-3

ISBN CNRS ÉDITIONS 978-2-271-06548-3

Avant-propos

Ce livre est issu des notes d'un cours enseigné de 1992 à 2000 au DEA de Physique des Solides de Paris/Orsay. Les compléments de chapitre proviennent, pour la plupart, des travaux dirigés et des problèmes associés.

Les sujets traités dans cet ouvrage relèvent du champ, extrêmement vaste, de la physique statistique hors d'équilibre. On rencontre, dans tous les domaines de la physique, une très grande variété de situations et de phénomènes impliquant des systèmes qui ne sont pas en équilibre thermodynamique, et ceci à toutes les échelles. L'une des difficultés de la physique statistique de ces systèmes réside dans le fait que, contrairement à l'équilibre où l'on dispose d'une approche unifiée permettant d'expliquer les propriétés macroscopiques de la matière à partir des interactions microscopiques (J.W. Gibbs), hors de l'équilibre l'on ne dispose à ce propos que d'un nombre limité de résultats de portée générale. Les approches utilisées pour décrire le passage du microscopique au macroscopique dans le cas des systèmes hors d'équilibre sont diverses, et peuvent dépendre du système particulier étudié. Il est cependant possible de classer ces approches en deux grands groupes, mettant en œuvre, pour l'un, des équations cinétiques (L. Boltzmann), et, pour l'autre, la théorie de la réponse linéaire (R. Kubo). En dépit de leur diversité, ces méthodes ont en commun plusieurs points fondamentaux essentiels sur lesquels elles s'appuient.

L'une des ambitions de ce livre est de dégager, à propos de différents systèmes physiques, quelques idées centrales communes à ces différentes approches. Eu égard à l'immensité du sujet, ne sont traitées ici que des situations proches de l'équilibre, dans lesquelles les processus irréversibles mis en jeu peuvent être qualifiés de linéaires.

Bien qu'extrêmement variés, les phénomènes hors d'équilibre font apparaître de façon très générale le rôle essentiel joué par l'existence au sein des systèmes étudiés d'échelles de temps bien séparées. La plupart d'entre elles, très courtes, sont associées aux degrés de liberté microscopiques, tandis que d'autres, en petit nombre et beaucoup plus longues, sont macroscopiques et caractérisent les variables lentes. Le livre s'attache notamment à mettre en évidence, à propos de chacune des approches mises en œuvre, l'importance du rôle joué par la séparation des échelles de temps.

Une propriété centrale commune, dans le cadre linéaire, aux différentes approches, est le théorème de fluctuation-dissipation, qui exprime la relation entre la réponse d'un système dans une situation faiblement hors d'équilibre et les fluctuations à l'équilibre des variables dynamiques concernées. Ce résultat constitue le noyau central commun aux différentes méthodes de physique statistique hors d'équilibre dans le domaine linéaire.

Les éléments prérequis pour aborder cet ouvrage sont assez limités. Il est cependant nécessaire de maîtriser les connaissances de base de mécanique quantique et de physique statistique à l'équilibre. En ce qui concerne les techniques mathématiques mises en œuvre, elles sont standard. De façon générale, les notions nécessaires à la compréhension de chaque chapitre sont fournies dans celui-ci ou l'ont été dans les chapitres précédents, et les calculs sont exposés en détail. À la fin de chacun des chapitres est proposée une liste d'ouvrages de référence sur le sujet traité (classés par ordre alphabétique), complétée, chaque fois que possible, par une liste d'articles originaux (classés par ordre chronologique).

L'organisation générale de l'ouvrage est décrite brièvement ci-dessous.

Notions de base

En physique statistique, chaque variable macroscopique est une moyenne statistique des quantités microscopiques correspondantes. Les notions de moyenne et de fluctuations (et, plus généralement, les définitions et les résultats dont il est utile de disposer à propos des variables aléatoires et des processus aléatoires) sont rassemblées dans le chapitre 1. Les résultats les plus importants en vue de l'étude des fluctuations sont, d'une part, le théorème de la limite centrale qui fonde le rôle central en physique des lois gaussiennes, et, d'autre part, le théorème de Wiener-Khintchine qui relie la fonction d'autocorrélation et la densité spectrale d'un processus aléatoire stationnaire.

La thermodynamique des processus irréversibles

Le chapitre 2 est consacré à la thermodynamique des processus irréversibles. L'une des caractéristiques macroscopiques des systèmes hors d'équilibre est en effet d'être le siège de processus irréversibles, tels que les phénomènes de transport ou les processus de relaxation. Ces processus ont un caractère dissipatif, ce qui signifie que les systèmes au sein desquels ils se produisent perdent de l'énergie (celle-ci est transférée à l'environnement du système et ne revient jamais vers ce dernier). Un système hors d'équilibre est le siège d'une production d'entropie strictement positive. Dans le cas des systèmes localement à l'équilibre, il est possible, en s'appuyant sur les variables lentes et la production d'entropie, d'étendre la thermodynamique (limitée originellement à l'étude des états d'équilibre) à la description des processus irréversibles.

C'est pour des systèmes proches de l'équilibre que cette théorie est le plus solidement établie. Les phénomènes de transport obéissent alors à des lois phénoménologiques linéaires. La thermodynamique des processus irréversibles permet d'établir certaines propriétés des coefficients de transport, parmi lesquelles des relations de symétrie ou d'antisymétrie entre coefficients cinétiques

(L. Onsager), ainsi que la relation d'Einstein entre mobilité et coefficient de diffusion, qui constitue la toute première formulation du théorème de fluctuation-dissipation.

Introduction à la physique statistique hors d'équilibre

Si elle permet d'établir certaines propriétés des coefficients de transport, la thermodynamique des processus irréversibles ne fournit en revanche aucun moyen de les calculer explicitement.

Pour cela, il est nécessaire de partir d'une description microscopique des systèmes hors d'équilibre, et de faire le lien entre cette description et les propriétés observées à l'échelle macroscopique. Les chapitres 3 et 4 constituent une introduction à cette démarche. Y sont présentés les principaux outils de la physique statistique des systèmes hors d'équilibre classiques et quantiques, notamment les équations d'évolution de la fonction de distribution et de l'opérateur densité.

Les approches cinétiques

Les chapitres 5 à 9 sont consacrés à la description des phénomènes de transport par des équations cinétiques irréversibles, principalement l'équation de Boltzmann.

On commence, dans le chapitre 5, par s'intéresser au gaz parfait classique de molécules effectuant des collisions binaires (historiquement le premier système à avoir été étudié au moyen d'une équation cinétique). L'approche cinétique repose dans ce cas sur l'hypothèse du chaos moléculaire, c'est-à-dire d'absence de corrélations entre les vitesses de deux molécules qui vont entrer en collision. Cette hypothèse conduit à l'équation de Boltzmann pour la fonction de distribution.

Dans le chapitre 6, on montre comment l'équation de Boltzmann permet, moyennant des approximations convenables, de déterminer les coefficients de transport du gaz. Dans le chapitre 7, on établit les équations de l'hydrodynamique à partir de l'équation de Boltzmann. Le chapitre 8 est consacré aux applications de l'équation de Boltzmann en physique des solides, où elle est largement utilisée pour déterminer les coefficients de transport dans les semi-conducteurs et les métaux (théorie semi-classique du transport de Bloch-Boltzmann).

De façon générale, la validité des approches cinétiques repose sur l'existence au sein du système étudié de deux échelles de temps bien séparées. Dans le contexte des gaz dilués, l'échelle de temps courte est la durée d'une collision, tandis que l'échelle de temps longue est l'intervalle de temps moyen séparant deux collisions successives d'une molécule donnée. Dans le chapitre 9, on étend ce type d'approche aux systèmes dans lesquels les interactions peuvent être considérées comme locales et instantanées. L'évolution hors d'équilibre de

ces systèmes peut, moyennant des hypothèses de décorrélation analogues à l'hypothèse du chaos moléculaire, être décrite par des équations cinétiques irréversibles, génériquement appelées équations maîtresses.

Le mouvement brownien

Les chapitres 10 et 11 traitent du mouvement brownien, c'est-à-dire du mouvement erratique d'une particule immergée au sein d'un fluide de molécules plus légères.

Il s'agit de l'un des problèmes paradigmatisques de la physique statistique hors d'équilibre. L'étude du mouvement brownien est généralement abordée au moyen de l'équation de Langevin, qui décrit l'évolution de la vitesse de la particule sur des intervalles de temps intermédiaires entre une échelle de temps courte, le temps de corrélation de la force aléatoire s'exerçant sur la particule brownienne, et une échelle de temps longue, le temps de relaxation de sa vitesse moyenne. On retrouve dans ce cadre la relation d'Einstein entre mobilité et coefficient de diffusion.

La théorie du mouvement brownien joue un rôle d'autant plus important que la particule brownienne peut ne pas être une véritable particule, mais la représentation d'une propriété collective d'un système macroscopique.

On présente également un modèle microscopique du mouvement brownien d'une particule couplée à un bain, ce dernier étant constitué par un ensemble infini d'oscillateurs harmoniques en équilibre thermique. Ce modèle est très utilisé pour décrire la dynamique dissipative de différents systèmes classiques ou quantiques (A.O. Caldeira et A.J. Leggett).

La théorie de la réponse linéaire

La théorie de la réponse linéaire (R. Kubo) est développée dans les chapitres 12 à 14.

Si l'on se limite à des systèmes proches de l'équilibre, les quantités physiques observées s'écartent faiblement de leurs valeurs d'équilibre, et l'on attend des écarts linéaires par rapport aux perturbations ayant entraîné le système hors de l'équilibre. La théorie de la réponse linéaire précise la relation entre les fonctions de réponse linéaire et les fluctuations à l'équilibre des variables dynamiques concernées. Une fois admise l'hypothèse de linéarité, cette théorie est générale.

Pour commencer, les notions de fonctions de réponse linéaire, d'une part, et de fonctions de corrélation à l'équilibre, d'autre part, sont présentées dans le chapitre 12. La théorie générale de la réponse linéaire précisant le lien entre ces deux types de quantités est développée dans les chapitres 13 et 14, ce dernier chapitre étant centré sur le théorème de fluctuation-dissipation.

Les fonctions de corrélation à l'équilibre jouent ainsi en physique statistique hors d'équilibre un rôle central. Beaucoup de propriétés de systèmes hors

d'équilibre, par exemple les coefficients de transport des lois phénoménologiques linéaires, sont déterminées par des fonctions de corrélation temporelles à l'équilibre. Ces fonctions fournissent aussi un moyen utile d'interpréter de nombreuses expériences de diffusion de rayonnements ou de particules.

Coefficients de transport

Dans les chapitres 15 et 16, on montre comment la théorie de la réponse linéaire permet d'obtenir des expressions microscopiques des coefficients de transport en termes des fonctions de corrélation à l'équilibre des courants appropriés. Ces expressions constituent les formules de Green-Kubo.

Dans le chapitre 15, on établit l'expression microscopique des composantes du tenseur de conductivité électrique en termes des fonctions de corrélation des composantes correspondantes du courant électrique. Dans le cas homogène, on en déduit la partie réelle de la conductivité d'un gaz d'électrons sans interactions en termes de fonctions de corrélation de courants à une particule (formule de Kubo-Greenwood). Les corrections par rapport à la conductivité semi-classique déduite de l'équation de Boltzmann sont dues à des effets d'interférences quantiques. On discute aussi brièvement l'approche de Landauer de la conductance des systèmes mésoscopiques et du phénomène de localisation à une dimension.

Le chapitre 16 traite des coefficients de transport thermiques tels que la conductivité thermique ou le coefficient de diffusion, qui ne peuvent pas être calculés directement à partir de la théorie de Kubo, ainsi que de la façon dont on peut les déterminer par différentes expériences (par exemple de diffusion de la lumière).

Pour conclure cet avant-propos, je voudrais souligner le fait que ce travail n'a pas été celui d'une seule personne, mais qu'il est le fruit d'un enseignement effectué en équipe. Je souhaite donc en premier lieu remercier Jean Klein, Sylvie Rousset et Frédéric Bernardot, avec qui j'ai collaboré étroitement pendant plusieurs années dans le cadre de cet enseignement au DEA de Physique des Solides. Je suis en outre très reconnaissante à Frédéric Bernardot pour sa relecture attentive de nombreux chapitres de ce livre, ainsi que pour ses remarques précises et judicieuses.

Mes remerciements vont aussi aux nombreux étudiants et lecteurs des notes de cours, qui, par leurs remarques, ont contribué à l'amélioration de cet ouvrage.

Ils s'adressent enfin à Michèle Leduc, directrice de la collection « Savoirs actuels », dont l'encouragement constant, qui a été pour moi précieux, a permis l'aboutissement de ce projet.

Table des matières

Chapitre 1

Variables aléatoires et processus aléatoires	1
1 Variables aléatoires, moments et fonction caractéristique	2
2 Distributions à plusieurs variables	4
3 Addition de variables aléatoires	7
4 Distributions gaussiennes	8
5 Théorème de la limite centrale	10
6 Processus aléatoires	13
7 Stationnarité et ergodicité	16
8 Les processus aléatoires en physique : l'exemple du mouvement brownien	17
9 Analyse harmonique des processus aléatoires stationnaires	18
10 Théorème de Wiener-Khintchine	21

Appendice du chapitre 1

Autre démonstration du théorème de Wiener-Khintchine	25
Bibliographie	27
Références	27

Chapitre 2

Thermodynamique linéaire des processus irréversibles	29
1 Quelques rappels de thermodynamique à l'équilibre	30
2 Description des processus irréversibles : affinités et flux	31
3 L'hypothèse de l'équilibre local	34
4 Affinités et flux dans un milieu continu en équilibre local	36
5 Réponse linéaire	40
6 Quelques exemples simples de coefficients de transport	41
7 Principe de Curie	46
8 Relations de réciprocité	47
9 Justification des relations de réciprocité	49
10 Théorème du minimum de la production d'entropie	52

Bibliographie

Références

Complément 2.A

Fluctuations thermodynamiques	55
1 Les fluctuations	55
2 Conséquences du principe de maximum de l'entropie	56
3 Probabilité d'une fluctuation : formule d'Einstein	57
4 Fluctuations à l'équilibre dans un fluide de N molécules	58
Bibliographie	62
Références	62

Complément 2.B

Effets thermoélectriques	63
1 Introduction	63
2 Flux de particules et flux de chaleur. Source d'entropie	64
3 Conduction électrique isotherme	65
4 Conduction thermique en circuit ouvert	66
5 Effet Seebeck	66
6 Effet Peltier	68
7 Effet Thomson	69
8 Illustration du théorème du minimum de la production d'entropie ..	70
Bibliographie	72

Complément 2.C

Thermodiffusion dans un mélange fluide	73
1 Introduction	73
2 Flux diffusifs dans un mélange binaire	73
3 Source d'entropie	74
4 Relations linéaires entre les flux et les affinités	75
5 Effet Soret. Effet Dufour	77
Bibliographie	78
Références	78

Chapitre 3

Description statistique des systèmes hors d'équilibre	79
1 Fonction de distribution dans l'espace des phases	80
2 Opérateur densité	84
3 Systèmes à l'équilibre	87
4 Évolution des variables macroscopiques : cas classique	89
5 Évolution des variables macroscopiques : cas quantique	91
Bibliographie	93
Références	93

Chapitre 4

Systèmes classiques. Fonctions de distribution réduites	95
1 Systèmes de particules classiques avec des interactions de paire ..	96
2 Équation de Liouville	97

<i>Table des matières</i>	xi
3 Fonctions de distribution réduites. Hiérarchie BBGKY	99
4 Équation de Vlasov	103
5 Invariance de jauge	104
Appendices du chapitre 4	
A1 Potentiels d'interaction de paire	106
A2 Équations de Hamilton d'une particule chargée	107
A3 Invariance de jauge de l'équation de Liouville	109
Bibliographie	111
Références	111
 Chapitre 5	
Équation de Boltzmann	113
1 Description statistique des gaz classiques dilués	114
2 Échelles de temps et de longueur	115
3 Notations et définitions	116
4 Évolution de la fonction de distribution	117
5 Les collisions binaires	119
6 L'équation de Boltzmann	121
7 Irréversibilité	125
8 Théorème H	126
9 Distributions d'équilibre	129
10 Équilibre global	130
11 Équilibre local	132
Bibliographie	134
Références	134
 Complément 5.A	
Gaz de Lorentz	136
1 Gaz en présence de centres diffuseurs fixes	136
2 Échelles de temps	136
3 Les collisions sur les diffuseurs fixes	137
4 L'équation cinétique du gaz de Lorentz	137
Bibliographie	141
Références	141
 Complément 5.B	
Les paradoxes de l'irréversibilité	142
1 Les paradoxes	142
2 Paradoxe du renversement du temps	142
3 Paradoxe de la récurrence	143
Bibliographie	145
Références	145

Chapitre 6

Coefficients de transport	147
1 Approximation du temps de relaxation	148
2 Linéarisation par rapport aux perturbations extérieures	150
3 Coefficients cinétiques	151
4 Conductivité électrique	154
5 Coefficient de diffusion	157
Bibliographie	160
Références	160

Complément 6.A

Amortissement de Landau	161
1 Plasma faiblement couplé	161
2 Les équations de Vlasov pour un plasma sans collisions	161
3 Conductivité et permittivité diélectrique d'un plasma sans collisions	164
4 Ondes longitudinales dans un plasma maxwellien	168
Bibliographie	171

Chapitre 7

De l'équation de Boltzmann aux équations hydrodynamiques	173
1 Régime hydrodynamique	174
2 Équations de bilan local	176
3 Développement de Chapman-Enskog	180
4 Approximation d'ordre zéro	182
5 Approximation d'ordre un	184
Appendices du chapitre 7	
A1 Propriété de l'intégrale de collision	189
A2 Loi de Newton. Coefficient de viscosité	190
Bibliographie	194

Chapitre 8

Théorie de Bloch-Boltzmann du transport électronique	195
1 Équation de Boltzmann pour le gaz d'électrons	196
2 L'intégrale de collision de l'équation de Boltzmann	198
3 L'équilibre détaillé	202
4 Approximation du temps de relaxation. Linéarisation	203
5 Conductivité électrique	204
6 Transport semi-classique en présence de champ magnétique	207
7 Limites de validité de la théorie de Bloch-Boltzmann	213
Bibliographie	215
Références	215

Complément 8.A

Processus de collision	216
1 Introduction	216

2 Diffusion des électrons par les impuretés	216
3 Diffusion des électrons par les phonons	223
Bibliographie	227
Références	227
Complément 8.B	
Coefficients thermoélectriques	228
1 Flux de particules et flux de chaleur	228
2 Expression générale des coefficients cinétiques	229
3 Conductivité thermique	229
4 Coefficient Seebeck. Coefficient Peltier	231
Bibliographie	233
Chapitre 9	
Équations maîtresses	235
1 Processus de Markov. Équation de Chapman-Kolmogorov	236
2 Équation maîtresse pour un processus aléatoire markovien	239
3 Équation maîtresse de Pauli	242
4 Équation maîtresse généralisée	245
5 De l'équation maîtresse généralisée à l'équation maîtresse de Pauli	246
6 Discussion	248
Bibliographie	251
Références	251
Chapitre 10	
Mouvement brownien. Modèle de Langevin	253
1 Modèle de Langevin	254
2 Réponse et relaxation	256
3 Fluctuations de vitesse à l'équilibre	262
4 Analyse harmonique du modèle de Langevin	265
5 Échelles de temps	268
Bibliographie	270
Références	270
Complément 10.A	
Modèle de Langevin généralisé	272
1 Équation de Langevin généralisée	272
2 Admittance complexe	274
3 Analyse harmonique du modèle de Langevin généralisé	275
4 Un modèle analytique	276
Bibliographie	278
Références	278

Complément 10.B	
Mouvement brownien dans un bain d'oscillateurs	279
1 Modèle de Caldeira et Leggett	279
2 Dynamique de la particule libre ohmique	285
3 Équation de Langevin quantique	286
Bibliographie	288
Références	288
Complément 10.C	
Théorème de Nyquist	289
1 Bruit thermique dans un circuit électrique	289
2 Théorème de Nyquist	289
Bibliographie	294
Références	294
Chapitre 11	
Mouvement brownien. Équation de Fokker-Planck	295
1 Évolution de la fonction de distribution de la vitesse	296
2 Développement de Kramers-Moyal	298
3 Équation de Fokker-Planck	301
4 Mouvement brownien et processus de Markov	304
Bibliographie	307
Références	307
Complément 11.A	
Marche au hasard	309
1 Le marcheur ivre	309
2 Diffusion du marcheur ivre sur un réseau	310
3 Équation de diffusion	311
Bibliographie	313
Références	313
Complément 11.B	
Mouvement brownien. Processus gaussiens	314
1 Analyse harmonique des processus gaussiens stationnaires	314
2 Processus stationnaires gaussiens et markoviens	315
3 Application au mouvement brownien	318
Bibliographie	320
Références	320
Chapitre 12	
Réponses linéaires. Corrélations à l'équilibre	321
1 Fonctions de réponse linéaire	322
2 Susceptibilités généralisées	323
3 Relations de Kramers-Kronig	326

4 Dissipation	327
5 Phénomènes non uniformes	328
6 Fonctions de corrélation à l'équilibre	330
7 Propriétés des fonctions d'autocorrélation à l'équilibre	335
Appendice du chapitre 12	
Autre démonstration des relations de Kramers-Kronig	340
Bibliographie	342
Références	342
Complément 12.A	
Réponse linéaire d'un oscillateur amorti	343
1 Intérêt général de l'étude de l'oscillateur amorti	343
2 Oscillateur harmonique non amorti	343
3 Oscillateur amorti par frottement visqueux	344
4 Susceptibilité généralisée	346
5 Fonction de réponse du déplacement	348
Bibliographie	349
Complément 12.B	
Polarisation électronique	350
1 Modèle semi-classique	350
2 Fonction de réponse de la polarisation	351
3 Susceptibilité généralisée	352
4 Comparaison avec le modèle de Lorentz	353
Bibliographie	355
Complément 12.C	
Exemples de facteurs de structure dynamiques	356
1 Les exemples	356
2 Atome libre	356
3 Atome dans un potentiel harmonique	358
Bibliographie	361
Chapitre 13	
Théorie générale de la réponse linéaire	363
1 Objet de la théorie de la réponse linéaire	364
2 Évolution au premier ordre de l'opérateur densité	364
3 Fonction de réponse linéaire	367
4 Relation avec la fonction de corrélation canonique	370
5 Susceptibilité généralisée	371
6 Fonction spectrale	373
7 Relaxation	375
8 Symétries des fonctions de réponse et de corrélation	380
9 Phénomènes non uniformes	383

Appendices du chapitre 13	
A1 Réponse linéaire classique	384
A2 Susceptibilité statique d'un système isolé et susceptibilité isotherme	386
Bibliographie	390
Références	390
Complément 13.A	
Relaxation diélectrique	391
1 Constante diélectrique et polarisabilité	391
2 Mécanismes microscopiques de polarisation	394
3 Théorie de Debye de la relaxation diélectrique	395
4 Modèle microscopique de la polarisation orientationnelle	397
Bibliographie	402
Références	402
Complément 13.B	
Résonance magnétique	403
1 Formulation du problème	403
2 Théorie phénoménologique	404
3 Modèle microscopique	408
Bibliographie	413
Chapitre 14	
Théorème de fluctuation-dissipation	415
1 Dissipation	416
2 Fluctuations à l'équilibre	419
3 Théorème de fluctuation-dissipation	421
4 Positivité de $\omega\chi''_{AA}(\omega)$. Susceptibilité statique	425
5 Règles de somme	427
Bibliographie	431
Références	431
Complément 14.A	
Dynamique dissipative d'un oscillateur harmonique	433
1 Oscillateur couplé à un bain thermique	433
2 Dynamique de l'oscillateur non couplé	433
3 Fonctions de réponse et susceptibilités d'un oscillateur couplé à un bain	436
4 Analyse de $\chi_{xx}(\omega)$	439
5 Dynamique de l'oscillateur faiblement couplé	445
Bibliographie	447
Références	447

Chapitre 15	
Théorie quantique du transport électronique	449
1 Formule de Kubo-Nakano	450
2 Formule de Kubo-Greenwood	453
3 Conductivité d'un gaz d'électrons en présence d'impuretés	457
Bibliographie	461
Références	461
Complément 15.A	
Conductivité d'un métal faiblement désordonné	463
1 Introduction	463
2 Formule de Kubo-Greenwood	463
3 Conductivité d'un système macroscopique	466
4 Conductance d'un système mésoscopique : approche de Landauer	468
5 Addition en série de résistances quantiques. Localisation	470
Bibliographie	475
Références	475
Chapitre 16	
Coefficients de transport thermiques	477
1 La méthode de Kubo indirecte	478
2 Source d'entropie et « hamiltonien » équivalent	482
Bibliographie	487
Références	487
Complément 16.A	
Ondes lumineuses diffusives	488
1 Le transport diffusif de la lumière	488
2 Coefficient de diffusion de l'intensité lumineuse	490
3 Spectroscopie par ondes diffusives	493
Bibliographie	497
Références	497
Complément 16.B	
Diffusion de la lumière par un fluide	498
1 Introduction	498
2 Équations hydrodynamiques linéarisées	499
3 Fluctuations transverses	500
4 Fluctuations longitudinales	503
5 Facteur de structure dynamique	509
Bibliographie	511
Références	511
Index	513

Chapitre 1

Variables aléatoires et processus aléatoires

En physique statistique, on est amené à considérer les grandeurs caractérisant l'état macroscopique d'un système physique constitué d'un grand nombre de particules comme des moyennes statistiques des quantités microscopiques correspondantes. Les variables macroscopiques, ainsi définies comme des moyennes, sont accompagnées de fluctuations dues à l'agitation thermique des degrés de liberté microscopiques associés. Lorsque le système étudié est hors d'équilibre, les évolutions temporelles des moyennes et des fluctuations doivent être prises en compte dans la description et la modélisation des phénomènes le concernant. Les variables aléatoires et les processus aléatoires sont ainsi des outils essentiels de la physique statistique hors d'équilibre.

Quelques notions fondamentales sur ce sujet sont donc rassemblées dans ce premier chapitre. Tout d'abord, on introduit les distributions de probabilité et les moments des variables aléatoires à une ou à plusieurs dimensions. On étudie la distribution de la somme de deux ou de plusieurs variables aléatoires indépendantes, puis le théorème de la limite centrale concernant la distribution de la somme d'un nombre N de variables aléatoires indépendantes dans la limite $N \rightarrow \infty$. Ce théorème est d'une importance cruciale en physique statistique, puisqu'il est responsable du rôle central qu'y jouent les lois gaussiennes.

Ensuite, à propos des processus aléatoires, on introduit la notion de stationnarité, et l'on discute brièvement les propriétés d'ergodicité, c'est-à-dire d'équivalence entre moyennes temporelles et moyennes statistiques. On s'intéresse plus particulièrement aux processus aléatoires stationnaires en présentant les grandes lignes de leur analyse harmonique, qui est une méthode bien adaptée à l'étude des processus régis par des équations différentielles linéaires. On démontre notamment le théorème de Wiener-Khintchine reliant la densité spectrale du bruit et la fonction d'autocorrélation d'un processus aléatoire stationnaire.

- variable d'échelle** 474
- variables**
 - aléatoires 2–13
 - *à plusieurs composantes* 4–6
 - *centrées* 3
 - *complexes* 6
 - *gaussiennes* 8–10
 - d'état 52–53
 - extensives 30, 36–38
 - *conservées* 30, 37, 501
 - hydrodynamiques 133
 - intensives 31, 41
 - *locales* 35
 - lentes 31–32, 501
 - macroscopiques 18, 81, 89–92
 - microscopiques 32, 81
 - stochastiques voir aléatoires
- variance** 3
- vecteur d'onde**
 - de Debye 226
 - de Fermi 45, 214, 226, 458, 467–468
- verres**
 - de spin 323, 379, 422
 - structuraux 323, 379, 422
- vieillissement** 323, 422
- viscosité cinématique** 501
 - *longitudinale* 503
- vitesse**
 - de Fermi 469
 - de transport 493
 - du son 184, 225, 504
 - moyenne locale 117
 - quadratique moyenne 159, 174

Phy h jue e

Alors que les systèmes à l'équilibre sont traités d'une façon unifiée par le formalisme de la fonction de partition, la physique statistique des systèmes hors d'équilibre couvre une grande variété de situations qui sont souvent sans lien apparent. L'originalité de cet ouvrage est de proposer un point de vue unifié pour l'ensemble des systèmes proches de l'équilibre : il dégage la profonde unité des lois qui les régissent et rassemble un grand nombre de résultats usuellement dispersés dans la littérature.

Le lecteur trouvera dans ce livre un exposé pédagogique des résultats fondamentaux : origines physiques de l'irréversibilité, théorème de fluctuation-dissipation, équation de Boltzmann, réponse linéaire, relations d'Onsager, phénomènes de transport, équations de Langevin et de Fokker-Planck. L'organisation de cet ouvrage en fait aussi bien un manuel d'enseignement pour les phénomènes irréversibles qu'un livre de référence pour les chercheurs grâce à son caractère exhaustif.

Issu d'un cours donné pendant de nombreuses années au DEA de Physique des solides de la région parisienne, ce livre s'adresse à un vaste public d'étudiants de master de physique et de chimie, et d'élèves des écoles d'ingénieurs. Il intéressera également les chercheurs dans des domaines aussi variés que la physique des solides, la mécanique des fluides, la physique des plasmas ou la mécanique céleste.

Noëlle POTTIER est professeur à l'Université Paris Diderot-Paris 7.

Série Physique dirigée par Michel LE BELLAC

SAVOIRS ACTUELS

Collection dirigée par Michèle LEDUC

CNRS ÉDITIONS

www.cnrseditions.fr

 **EDP**
SCIENCES

www.edpsciences.com



9 782868 839343

ISBN 978-2-86883-934-3

ISBN 978-2-271-06548-3

