Réponses linéaires

Introduction

But de ce chapitre

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

i) La théorie de la réponse linéaire repose sur un traitement perturbatif d'équations exactes et quantiques, et non sur une équation phénoménologique et classique. Elle fournit des contraintes auxquelles doit satisfaire tout modèle et donne des indications précises sur la manière d'améliorer l'équation de Langevin

ii) Cette théorie introduit par ailleurs de manière tout à fait naturelle plusieurs grandeurs importantes (A, B) relatives à des paires d'observables A et B du système : fonction de réponse, fonction spectrale, fonction de corrélation symétrique ou canonique ....

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

Importance de la réponse linéaire

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

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

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

Elle permet de répondre à de nombreuses questions : comment un système répond-il à une faible excitation extérieure ? Quelle lien existe-t-il entre cette réponse et la relaxation du système évoluant librement à partir d'un état initial légèrement hors d'équilibre ? ...

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

Limitations

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

A - Présentation et discussion de quelques grandeurs physiques importantes.

1) Reponse du système à une excitation faible dépendant du temps.

a) Hypothèses - Notations

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

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

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

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

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

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

les éléments diagonaux Π_n sont les populations d'équilibre des niveaux d'énergie.

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

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

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

$$\langle G(t)\rangle_{eq} = \mathrm{Tr}\,\rho_{eq}\,G(t) = \mathrm{Tr}\,\rho_{eq}\, e^{\frac{iHt}{\hbar}} G\, e^{-iHt/\hbar} = \mathrm{Tr}\, e^{-\frac{iHt}{\hbar}}\rho_{eq}\, e^{\frac{iHt}{\hbar}} G = \mathrm{Tr}\,\rho_{eq} G \qquad (V-5)$$

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

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

$$\langle G(t)\rangle_{eq} = \mathrm{Tr}\,\rho_{eq}\, G = 0 \qquad \forall\; G \qquad (V-6)$$

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

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

$$V(t) = -\,a(t)\; A \qquad (V-7)$$

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

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

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

b) Calcul de la réponse

- Le principe du calcul (exposé dans l'appendice A page V-9) est simple. On passe en représentation d'interaction par rapport à H, ce qui revient à transformer tout opérateur G en l'opérateur $G(t)$ défini par (V-4). Dans cette nouvelle représentation, l'opérateur densité évolue sous le seul effet de la perturbation $V(t)$.

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

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

où

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

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

- Expression de $\tilde{\chi}_{BA}(t-t')$ en fonction des états propres et valeurs propres de H.
  En utilisant les formules (V-1) à (V-4) et en posant $\tau = t-t'$, on obtient aisément :

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

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

- T.F. de $\tilde{\chi}_{BA}(\tau)$ [la notation $\sim$ est réservée aux fonctions de t, la T.F. en ω n'ayant pas de $\sim$)

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

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

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

$$\chi_{BA}(\omega) = \frac{1}{\hbar}\sum_{n,q} (\Pi_n - \Pi_q)\, B_{nq} A_{qn} \lim_{\varepsilon\to 0_+} \frac{1}{\omega_{qn} - \omega - i\varepsilon} \qquad (V-13)$$

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

c) Discussion physique

- Le point important qui apparait sur (V-9) et (V-8) est que la réponse du système à une excitation extérieure, traduisant donc une situation hors d'équilibre, s'exprime en fonction de certaines moyennes à 2 temps dans l'état d'équilibre
- La relation entre "l'entrée" $a(t')$ et la "sortie" $\langle B(t)\rangle_{n.eq.}$ est :
  (i) linéaire (pour des excitations faibles)
  (ii) invariante par translation dans le temps (puisque $\tilde{\chi}_{BA}$ ne dépend que de $t-t'$)
  (iii) causale [par suite de la présence de $\theta(t-t')$, $\tilde{\chi}_{BA}(t-t')=0$ pour $t'>t$]
  Elle peut donc être considérée comme un filtre linéaire
- Diverses dénominations utilisées pour désigner $\tilde{\chi}_{BA}(\tau)$ et $\chi_{BA}(\omega)$:

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

$\chi_{BA}(\omega)$: Admittance, gain complexe, impédance^{-1}, susceptibilité ...

d) Extension de χ_{BA} aux valeurs complexes de ω

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

A cause de la présence de $\theta(\tau)$ dans $\tilde{\chi}_{BA}(t)$, cette intégrale s'écrit en fait

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

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

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

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

$$\chi_{BA}(\omega) = \lim_{\varepsilon \to 0_+} \hat{\chi}_{BA}(z = \omega + i\varepsilon) \qquad (V\text{-}16)$$

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

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

$$\hat{\chi}_{BA}(z) = \frac{1}{\hbar} \sum_{n,q} (\Pi_n - \Pi_q)\, B_{nq}\, A_{qn}\, \frac{1}{\omega_{qn} - z} \qquad (V\text{-}17)$$

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

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

② Fonction spectrale - Dissipation

a) Définitions

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

$$\boxed{\xi_{BA}(\omega) = \frac{\pi}{\hbar} \sum_{nq} (\Pi_n - \Pi_q) B_{nq} A_{qn}\, \delta(\omega_{qn} - \omega)} \qquad (V-18)$$

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

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

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

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

$$\chi_{BA}(\omega) = \frac{1}{\pi} \lim_{\varepsilon \to 0_+} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega'\, \frac{\xi_{BA}(\omega')}{\omega' - \omega - i\varepsilon} \qquad (V-20)$$

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

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

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

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

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

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

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

$$\lim_{\varepsilon \to 0_+} \frac{1}{\omega' - \omega \mp i\varepsilon} = \mathcal{P} \frac{1}{\omega' - \omega} \pm i\pi\, \delta(\omega' - \omega) \qquad (V-24)$$

on obtient

$$\frac{1}{2i} \lim_{\varepsilon \to 0_+} \left[\hat{\chi}_{BA}(\omega + i\varepsilon) - \hat{\chi}_{BA}(\omega - i\varepsilon) \right] = \xi_{BA}(\omega) \qquad (V-25)$$

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

D'après (V-16), le 1er terme du crochet de (V-25) n'est autre que $\chi_{BA}(\omega)$. Comme l'expression de $\hat{\chi}_{BA}(z)$ définie dans le ½ plan inférieur à partir de (V-19) n'est autre que (V-17), on peut calculer la valeur au bord inférieur $\hat{\chi}_{BA}(\omega - i\varepsilon)$ à partir de (V-17). On trouve ainsi

$$\hat{\chi}_{BA}(\omega-i\varepsilon) = \frac{1}{\hbar}\sum_{nq}(\Pi_n-\Pi_q)\frac{B_{nq}A_{qn}}{\omega_{qn}-\omega+i\varepsilon} = \frac{1}{\hbar}\sum_{nq}\left[(\Pi_n-\Pi_q)\frac{B^*_{nq}A^*_{qn}}{\omega_{qn}-\omega-i\varepsilon}\right]^*$$

$$= \frac{1}{\hbar}\sum_{nq}\left[(\Pi_n-\Pi_q)\frac{A^+_{nq}B^+_{qn}}{\omega_{qn}-\omega-i\varepsilon}\right]^* = \left[\chi_{A^+B^+}(\omega+i\varepsilon)\right]^* \qquad (V-26)$$

On en déduit d'après (V-16) et (V-26)

$$\lim_{\varepsilon\to 0_+}\hat{\chi}_{BA}(\omega-i\varepsilon) = \lim_{\varepsilon\to 0_+}\left[\hat{\chi}_{A^+B^+}(\omega+i\varepsilon)\right]^* = \chi^*_{A^+B^+}(\omega) \qquad (V-27)$$

et finalement

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

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

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

$$\boxed{\xi_{A^+A}(\omega) = \mathrm{Im}\,\chi_{A^+A}(\omega) = \chi''_{A^+A}(\omega)} \qquad (V-29)$$

b) <u>Interprétation physique - Dissipation</u>

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

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

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

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

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

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

$$\frac{\pi a^2}{2\hbar^2}\sum_{nq}\Pi_n\hbar\omega|A_{nq}|^2\delta(\omega_{nq}-\omega) = \frac{\pi a^2}{2\hbar^2}\sum_{nq}\Pi_q\hbar\omega|A_{nq}|^2\delta(\omega_{qn}-\omega) \qquad (V-32)$$

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

$$\frac{dW}{dt} = \frac{\pi a^2}{2\hbar}\sum_{nq}\omega(\Pi_n-\Pi_q)|A_{nq}|^2\delta(\omega_{qn}-\omega) \qquad (V-33)$$

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

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

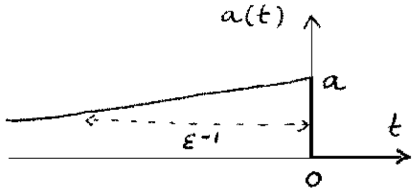
$\omega\,\xi_{A^+A}(\omega)$ caractérise donc la dissipation d'énergie du système lorsqu'il est soumis à une perturbation en $A\cos\omega t$.

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

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

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

$$a(t) = a\, e^{\varepsilon t}\, \theta(-t) \qquad \varepsilon \to 0_+ \qquad (V-35)$$



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

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

b) Calcul de la relaxation du système.

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

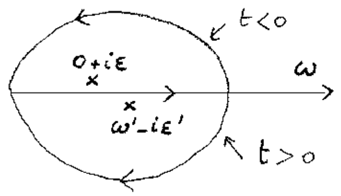
$$\langle B(t)\rangle_{n.eq.} = a\int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{\chi}_{BA}(t-\tau)\, e^{\varepsilon\tau}\, \theta(-\tau)\, d\tau = \frac{a}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau\, e^{-i\omega(t-\tau)}\chi_{BA}(\omega) e^{\varepsilon\tau}\theta(-\tau)$$

$$= \frac{a}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\, e^{-i\omega t}\, \frac{\chi_{BA}(\omega)}{i(\omega - i\varepsilon)} \qquad (V-36)$$

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

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

$$\frac{1}{a}\langle B(t)\rangle_{n.eq} = \frac{1}{2\pi i}\,\frac{1}{\pi}\lim_{\varepsilon'\to 0_+}\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega'\, \xi_{BA}(\omega') \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\, \frac{e^{-i\omega t}}{(\omega - i\varepsilon)(\omega' - \omega - i\varepsilon')} \qquad (V-37)$$



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

$\boxed{\text{Pour } t \leq 0}$

$$\frac{1}{a}\langle B(t)\rangle_{n.eq} = e^{\varepsilon t}\, \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega'\, \frac{\xi_{BA}(\omega')}{\omega' - i\varepsilon} \qquad (V-38)$$

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

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

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

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

$\boxed{\text{Pour } t \geq 0}$

$$\frac{1}{a}\langle B(t)\rangle_{n.eq} = \frac{1}{\pi}\lim_{\varepsilon'\to 0}\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega'\, \frac{\xi_{BA}(\omega')}{\omega' - i\varepsilon' - i\varepsilon}\, e^{-i(\omega' - i\varepsilon')t} \qquad (V-41)$$

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

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

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

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

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

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

c) Autre expression intéressante de la relaxation

– Nous allons tout d'abord transformer l'expression

$$\frac{1}{\Pi}\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\ \frac{\xi_{BA}(\omega)}{\omega}\, e^{-i\omega t} \qquad (V\text{-}44)$$

qui coïncide avec $\frac{1}{a}\langle B(t)\rangle_{neq.}$ pour $t>0$ (mais qui bien sûr en diffère pour $t<0$). Reportons dans (V-44) l'expression (V-18) de $\xi_{BA}(\omega)$ et utilisons l'expression (V-3) des populations Π_n. Il vient

$$\frac{1}{\Pi}\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\ \frac{\xi_{BA}(\omega)}{\omega}\, e^{-i\omega t} = \frac{1}{Z}\sum_{nq}\frac{e^{-\beta E_n}-e^{-\beta E_q}}{E_q-E_n}\, B_{nq}\, A_{qn}\, e^{i\omega_{nq}t} \qquad (V\text{-}45)$$

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

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

de sorte que le 2ème membre de (V-45) s'écrit

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

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

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

on a donc la relation

$$\frac{1}{\Pi}\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\ \frac{\xi_{BA}(\omega)}{\omega}\, e^{-i\omega t} = \beta\,\tilde{K}_{BA}(t) \qquad (V\text{-}49)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

(iv) $A = A^+$ et $B = B^+ \Longrightarrow \langle A\,;\,B(t)\rangle$ réel (V-55)

en particulier $A = A^+ \Longrightarrow \langle A;A\rangle$ réel ≥ 0 (V-56)

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

$$\dot{A} = \frac{1}{i\hbar}[A,H] \qquad (V\text{-}57)$$

($\dot{A}$ coïncide avec $dA(t)/dt\,|_{t=0}$ en l'absence de couplage $V(t)$). On a d'après (V-57) $(\dot{A})_{qn} = \frac{i}{\hbar}(E_q - E_n)A_{qn}$. Calculons alors $\tilde{K}_{B\dot{A}}(t) = \langle \dot{A}\,;\,B(t)\rangle$. Il suffit de refaire en sens inverse le calcul menant de (V-45) à (V-47) en remplaçant partout A_{qn} par $(\dot{A})_{qn} = \frac{i}{\hbar}(E_q - E_n)A_{qn}$. On trouve ainsi

$$\beta\tilde{K}_{B\dot{A}}(t) = \beta\langle\dot{A};B(t)\rangle = \frac{i}{\hbar}\sum_{nq}(\Pi_n - \Pi_q)B_{nq}(t)A_{qn} = \frac{i}{\hbar}\langle[B(t),A]\rangle_{eq} = 2i\,\tilde{\xi}_{BA}(t) \qquad (V\text{-}58)$$

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

$$\boxed{\tilde{\chi}_{BA}(t) = \beta\,\theta(t)\,\tilde{K}_{B\dot{A}}(t) = \beta\,\theta(t)\,\langle\dot{A}\,;\,B(t)\rangle} \qquad (V\text{-}59)$$

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

Appendice A

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

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

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

$$\rho_I(t) = \rho_{eq} + \frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{t} dt'\,a(t')\,[A(t'),\rho_{eq}] \qquad (V\text{-}61)$$

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

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

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

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

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

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

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