Rappel

$$\mathrm{d}E = T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V + \mu\,\mathrm{d}N$$

$$C_V = \partial_T E|_V \quad \& \quad C_P = \partial_T E|_P$$

$$\chi_T = -\frac{1}{V}\partial_p V|_T$$

Dans le cas d'une distribution gaussienne avec $x_1, ..., x_n \in \mathbb{R}$ variables et $\alpha_1, ..., \alpha_n \in \mathbb{R}$ coefficients:

$$e^{-\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n} \alpha_i x_i^2}$$

alors on a:

$$\forall i, j \in [\![1, n]\!], < x_i >= 0 \;\; \& \;\; < x_i x_j >= \frac{1}{\alpha_i}\delta_j^i$$

Pour une grandeur A, dépendante de $x_1, ..., x_n \in \mathbb{R}$, alors:

$$\delta A = \sum_{i=1}^{n} \partial_{x_i} A \delta x_i$$

N.B.: c'est juste la règle de la chaine

Formalisme d'$\mathscr{E}$ instein

Postulat d'$\mathscr{E}$ instein:

$$\begin{matrix}\text{distrib de la proba} \\ \text{d'être dans l'état} \\ \text{d'hors équilibre}\end{matrix} = w = e^{\frac{\partial S_c}{k_B T}}$$

pour toute la suite $i \in [\![1, r]\!] = I; r \in \mathbb{N}^*$ et on pose $X_{i \in [\![1,r]\!]}$ les coords thérmodynamique

On dèf $F_i = \partial_{X_i} S$ et $Y_i = TF_i = \partial_{X_i} E$

On peut montrer alors:

$$w = e^{-\frac{1}{2k_B T}\left(\delta S \delta T - \sum_{i \in I} \delta X_i \delta Y_i\right)}$$

Relation de $\mathscr{G}$ ibbs- $\mathscr{D}$ uhem

$$S\,\mathrm{d}T + \sum_{i \in I} X_i\,\mathrm{d}Y_i = 0$$

Théorème de la réponse linéaire

Soit un système à l'équilibre dépendent des paramètres p, q et du hamiltonien $\mathscr{H}_0(p, q)$.
On vient perturber ce système par une force exterieur de norme f, couplé à une grandeur $A(p, q)$,
Ainsi pour une grandeur quelconque $B(p, q)$:

$$< B >=< B >_0 + \beta f \operatorname{cov}(A_0, B_0)$$

avec:

- A_0 = valeur de A à l'équilibre
- B_0 = valeur de B à l'équilibre

- $< B >_0$ = moyenne statistique à l'équilibre
- $\beta = \frac{1}{k_B T}$
- $\mathrm{cov}(A_0, B_0) = < AB >_0 - < A >_0 < B >_0$

On définis également la sucéptibilité généralisée entre A et B:

$$\chi_{AB} = \partial_f < B >$$

On peut ainsi réécrire la réponse linéaire:

$$< B(t) > = < B >_0 + \underbrace{\int_{-\infty}^{t} \chi_{AB}(t - t') f(t') \mathrm{d}t'}_{\text{produis de convolution}}$$

Attetion, Achtung:

- La fonction de réponse doit être causale: $\chi_{AB}(t - t') = 0$ pour $t < t'$

On peut écrire la réponse linéaire dans l'espace de $\mathscr{F}$ourier:

$$< \tilde{B}(\omega) > = \tilde{\chi}_{AB}(\omega) \tilde{f}(\omega)$$

avec:

- $\tilde{\chi}_{AB}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_{AB}(t) e^{i\omega t} \,\mathrm{d}t = \int_{0}^{+\infty} \chi_{AB}(t) e^{i\omega t} \,\mathrm{d}t$
- $\tilde{B}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} < B(t) > e^{i\omega t} \,\mathrm{d}t$
- $\tilde{f}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) e^{i\omega t} \,\mathrm{d}t$

On a également:

$$< E_{\text{energie dissipee}}(t) > = \frac{1}{2} \omega^2 f^2 \tilde{\chi}''_{\text{A A}}(\omega)$$

avec: $\tilde{\chi}_{\text{AA}} = \tilde{\chi}'_{\text{AA}} - i \tilde{\chi}''_{\text{AA}}$

Relation de $\mathscr{K}$ramer-$\mathscr{K}$ronig

Les parties réelle et imaginaire de la fonction de réponse sont liées par les relations de $\mathscr{K}$ramer-$\mathscr{K}$ronig:

$$\tilde{\chi}'_{AB}(\omega) = \frac{1}{\pi} \mathrm{VP} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\tilde{\chi}''_{AB}(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \right)$$

$$\tilde{\chi}''_{AB}(\omega) = \frac{1}{\pi} \mathrm{VP} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\tilde{\chi}'_{AB}(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \right)$$

Théorème de la réponse linéaire: version classique

A partir de l'équation de Liouville, on peut montrer que la fonction de réponse s'écrit:

$$\frac{\mathrm{d}C_{\text{A B}}(t)}{\mathrm{d}t} = -\frac{1}{k_B T} \chi_{AB}(t) \text{ espace réel}$$

$$\Leftrightarrow$$

$$\tilde{\chi}''_{AB}(\omega) = -\frac{\omega}{2 k_B T} \tilde{C}_{AB}(\omega) \text{ espace de } \mathscr{F}\text{ourier}$$