

Rappel

$$dE = T dS - p dV + \mu dN$$

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

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

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

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

alors on a:

$$\forall i, j \in \llbracket 1, n \rrbracket, \langle x_i \rangle = 0 \quad \& \quad \langle x_i x_j \rangle = \frac{1}{\alpha_i} \delta_j^i$$

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

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

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

Formalisme d'Einstein

Postulat d'Einstein:

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

pour toute la suite $i \in \llbracket 1, r \rrbracket = I$; $r \in \mathbb{N}^*$ et on pose $X_{i \in \llbracket 1, r \rrbracket}$ les coords thermodynamique

On déf $F_i = \partial_{X_i} S$ et $Y_i = -T F_i = \partial_{X_i} E$

On peut montrer alors:

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

Relation de Gibbs-Duhem

$$S dT + \sum_{i \in I} X_i dY_i = 0$$

Formalisme de la physique statistique

* distribution de proba, sans échange de chaleur et de travail:

$$p_e = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_l}$$

où:

- $\beta = \frac{1}{k_B T}$
- $Z = \sum_{\text{les états } l} e^{-\beta E_l}$

energie libre:

$$F = \langle E \rangle - TS = -k_B T \ln(Z)$$

$$dF = -S dT - \langle p \rangle dV + \langle \mu \rangle dN$$

Fluctuation d'énergie :

$$V_E = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \frac{\partial^2 \ln(Z)}{\partial \beta^2}$$

• distribution de proba, avec échange de chaleur et de travail :

$$p_l = \frac{1}{Z} e^{-\beta(E_l + pV_l)}$$

où :

$$\bullet Z = \sum_{\text{les états } l} e^{-\beta(E_l + pV_l)}$$

Entalpie libre :

$$G = \langle E \rangle - TS + p \langle V \rangle$$

$$dG = \langle \mu \rangle dN - S dT + \langle V \rangle dp = -k_B T \ln(Z)$$

Les fluctuations :

$$V_V = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2 \ln(Z)}{\partial \beta^2} = -\frac{1}{\beta} \partial_p \langle V \rangle = k_B T \langle V \rangle \chi_T$$

$$V_H = \frac{\partial^2 \ln(Z)}{\partial \beta^2} = k_B T^2 C_P$$

$$V_E = k_B T^2 C_P + p^2 \langle V \rangle k_B T \chi_T - 2p k_B T^2 \partial_T \langle V \rangle$$

Théorème de la réponse linéaire

Soit un système à l'équilibre dépendant des paramètres p, q et du hamiltonien $\mathcal{H}_0(p, q)$.

On vient perturber ce système par une force extérieure de norme f , couplé à une grandeur $A(p, q)$,

Ainsi pour une grandeur quelconque $B(p, q)$:

$$\langle B \rangle = \langle B \rangle_0 + \beta f \text{cov}(A_0, B_0)$$

avec:

- A_0 = valeur de A à l'équilibre
- B_0 = valeur de B à l'équilibre
- $\langle B \rangle_0$ = moyenne statistique à l'équilibre
- $\beta = \frac{1}{k_B T}$
- $\text{cov}(A_0, B_0) = \langle AB \rangle_0 - \langle A \rangle_0 \langle B \rangle_0$

On définit également la susceptibilité généralisée entre A et B :

$$\chi_{AB} = \partial_f \langle B \rangle$$

On peut ainsi réécrire la réponse linéaire:

$$\langle B(t) \rangle = \langle B \rangle_0 + \underbrace{\int_{-\infty}^t \chi_{AB}(t-t') f(t') dt'}_{\text{produit de convolution}}$$

Attention, 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 Fourier:

$$\langle \tilde{B}(\omega) \rangle = \tilde{\chi}_{AB}(\omega) \tilde{f}(\omega)$$

avec:

- $\tilde{\chi}_{AB}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_{AB}(t) e^{i\omega t} dt = \int_0^{+\infty} \chi_{AB}(t) e^{i\omega t} dt$
- $\tilde{B}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \langle B(t) \rangle e^{i\omega t} dt$
- $\tilde{f}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) e^{i\omega t} dt$

On a également:

$$\langle E_{\text{énergie dissipée}}(t) \rangle = \frac{1}{2} \omega^2 f^2 \tilde{\chi}_{AA}''(\omega)$$

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

Relation de Kramers-Kronig

Les parties réelle et imaginaire de la fonction de réponse sont liées par les relations de Kramers-Kronig:

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

Théorème de la réponse linéaire: version classique

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

$$\begin{aligned} \frac{dC_{AB}(t)}{dt} &= -\frac{1}{k_B T} \chi_{AB}(t) \text{ espace réel} \\ &\Leftrightarrow \\ \tilde{\chi}_{AB}''(\omega) &= -\frac{\omega}{2k_B T} \tilde{C}_{AB}(\omega) \text{ espace de Fourier} \end{aligned}$$