# Complément $F_{XIII}$

## Réponse linéaire, fluctuations, dissipation



Dans le Chapitre XIII, nous avons appliqué la théorie des perturbations dépendant du temps au calcul des probabilités de transition entre niveaux de l'hamiltonien non perturbé $H_0$. Dans ce complément, nous généralisons cette approche au calcul de la modification de la valeur moyenne d'une observable $A$ quelconque, sous l'effet d'une perturbation $W(t)$ traitée à l'ordre le plus bas. Nous obtiendrons ainsi la fonction de réponse linéaire de cette observable, soit dans l'espace des temps, soit dans celui des fréquences. Ceci nous permettra de faire un lien avec les fluctuations spontanées de cette observable à l'équilibre, avec la dissipation d'énergie dans le système perturbé par $W(t)$, et d'introduire le théorème de fluctuation-dissipation.

Dans ce complément [1], il est commode de mener les calculs en point de vue de Heisenberg (Complément $G_{III}$) en utilisant l'opérateur d'évolution introduit au Complément $F_{III}$.

### 1. Susceptibilité linéaire

La susceptibilité permet de caractériser comment varie la valeur moyenne d'une observable $A$ lorsque l'on applique une perturbation dépendant du temps venant s'ajouter à l'hamiltonien du système physique. Elle fournit une expression commode de la "réponse linéaire" de cette valeur moyenne à la perturbation.

#### 1-a. Notations, opérateur d'évolution

Comme dans le § A du Chapitre XIII, nous supposons que l'hamiltonien s'écrit :

$$H(t) = H_0 + W(t) \tag{1}$$

où $H_0$ est l'hamiltonien non perturbé, supposé indépendant du temps ; $W(t)$ une perturbation dépendant du temps qui s'applique à partir du temps $t_0$ (elle est nulle

1. Sa rédaction, envisagée dès la publication du tome III en 2019, n'a pu être entreprise que plus tard, à une époque où seul F. Laloë était disponible pour l'effectuer. Un grand merci à Carsten Henkel pour sa relecture très utile de ce complément.

si $t < t_0$). L'opérateur d'évolution associé à $H_0$ entre le temps initial $t_0$ et le temps $t$ s'écrit simplement comme une exponentielle :

$$U_0(t, t_0) = \mathrm{e}^{-iH_0(t-t_0)/\hbar} \tag{2}$$

L'opérateur d'évolution associé à $H(t)$ n'a pas d'expression aussi simple, puisque cet hamiltonien dépend du temps, mais il obéit à l'équation d'évolution (4) du Complément $\mathrm{F_{III}}$ :

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}U(t, t_0) = H(t)\, U(t, t_0) \tag{3}$$

C'est, comme $U_0(t, t_0)$, un opérateur unitaire.

Introduisons alors l'opérateur d'évolution $\tilde{U}(t, t_0)$ en point de vue d'interaction, défini par :

$$\tilde{U}(t, t_0) = U_0^\dagger(t, t_0)U(t, t_0) \qquad \text{soit :} \qquad U(t, t_0) = U_0(t, t_0)\tilde{U}(t, t_0) \tag{4}$$

Si $W(t)$ est nul, $U(t, t_0) = U_0(t, t_0)$, et $\tilde{U}(t, t_0)$ reste simplement égal à l'unité. Si $W(t)$ n'est pas nul, sa dérivée temporelle s'écrit :

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\tilde{U}(t, t_0) &= U_0^\dagger(t, t_0)\left[-H_0 + H(t)\right] U(t, t_0) = U_0^\dagger(t, t_0)W(t)U_0(t, t_0)\tilde{U}(t, t_0) \\ &= W_{H_0}(t, t_0)\tilde{U}(t, t_0) \end{aligned} \tag{5}$$

où $W_{H_0}(t, t_0)$ désigne le transformé de $W(t)$ en point de vue d'interaction, défini pour un opérateur $B(t)$ quelconque par :

$$B_{H_0}(t, t_0) = U_0^\dagger(t, t_0)\, B(t)\, U_0(t, t_0) \tag{6}$$

On vérifie sur l'équation (5) que $\tilde{U}(t, t_0)$ n'évolue pas sous l'influence de l'hamiltonien $H_0$, mais uniquement celle de $W(t)$. Par intégration sur le temps entre $t_0$ et $t$, cette équation conduit à :

$$\begin{aligned} \tilde{U}(t, t_0) &= \mathbb{1} + (i\hbar)^{-1}\int_{t_0}^{t} \mathrm{d}t'\, W_{H_0}(t', t_0)\tilde{U}(t', t_0) \\ &= \mathbb{1} + (i\hbar)^{-1}\int_{t_0}^{t} \mathrm{d}t'\, W_{H_0}(t', t_0)\Big[\mathbb{1} + (i\hbar)^{-1}\int_{t_0}^{t'} \mathrm{d}t''\, W_{H_0}(t'', t_0)\tilde{U}(t'', t_0)\Big] \\ &= \mathbb{1} + (i\hbar)^{-1}\int_{t_0}^{t} \mathrm{d}t'\, W_{H_0}(t', t_0) + \ldots \end{aligned} \tag{7}$$

où les points symbolisent les termes du second ordre et suivants.

### 1-b. Réponse temporelle

Utilisons les résultats précédents pour calculer l'évolution au premier ordre d'une observable hermitique quelconque $A$. Dans le point de vue de Heisenberg, $A$ devient :

$$A_H(t) = U^\dagger(t, 0)A\, U(t, 0) = \tilde{U}^\dagger(t, 0)A_{H_0}(t, 0)\tilde{U}(t, 0) \tag{8}$$

Nous prenons $t_0 = 0$ comme origine des temps, et remplaçons $\tilde{U}(t, 0)$ par son expression au premier ordre (7). Il apparaît alors le commutateur des opérateurs $A_{H_0}(t, 0)$ et $W_{H_0}(t', 0)$, de sorte que :

$$A_H(t) = A_{H_0}(t, 0) + (i\hbar)^{-1} \int_0^t \mathrm{d}t' \left[A_{H_0}(t, 0), W_{H_0}(t', 0)\right] + \ldots \tag{9}$$

• Supposons maintenant que l'hamiltonien d'interaction s'écrive comme le produit d'une fonction $g(t)$ du temps par un opérateur constant $V$ :

$$W(t) = g(t)V \tag{10}$$

Dans le point de vue de Heisenberg (Complément $\mathrm{G}_{\mathrm{III}}$), le vecteur d'état est constant, et la valeur moyenne $\langle B \rangle(t)$ à l'instant $t$ de tout opérateur $B$ s'obtient comme la valeur moyenne $\langle B_H(t, 0)\rangle_0$ à l'instant $t = 0$ de l'opérateur $B_H(t, 0)$. Les valeurs moyennes à cet instant des deux membres de (9) sont :

$$\langle A \rangle(t) = \langle A_{H_0}(t, 0)\rangle_0 + (i\hbar)^{-1} \int_{-\infty}^t \mathrm{d}t' \, g(t') \Big\langle \Big[A_{H_0}(t, 0), V_{H_0}(t', 0)\Big] \Big\rangle_0 + \ldots \tag{11}$$

Dans l'intégrale apparaît la valeur initiale d'un commutateur dépendant des temps $t$ et $t'$ ; nous avons remplacé la borne inférieure par $-\infty$, ce qui est possible puisque $g(t')$ est nul si $t'$ est négatif.

La relation (11) porte le nom de “formule de Kubo”. Son second terme au membre de droite de donne la réponse linéaire $\langle A \rangle^{(1)}(t)$ de la valeur moyenne de $A$ à la perturbation $W(t)$. Nous pouvons l'écrire :

$$\langle A \rangle^{(1)}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}t' \, \chi_{AV}(t, t') \, g(t') \tag{12}$$

avec la définition suivante de la fonction de réponse temporelle $\chi_{AV}(t, t')$, ou susceptibilité linéaire temporelle :

$$\chi_{AV}(t, t') = (i\hbar)^{-1} \Big\langle \Big[A_{H_0}(t, 0), V_{H_0}(t', 0)\Big] \Big\rangle_0 \, \theta(t - t') \tag{13}$$

Dans cette relation, $\theta(t)$ est la fonction saut de Heaviside (Appendice II, § 3-a) ; c'est son insertion dans (13) qui nous a permis de remplacer la borne supérieure de l'intégrale par l'infini. Elle assure que $\chi_{AV}(t, t')$ est nul si $t' > t$, ce qui traduit la causalité : à chaque instant, les effets de la perturbation ne dépendent que des valeurs antérieures de l'hamiltonien d'interaction. La fonction de réponse temporelle fournit directement la valeur moyenne (au premier ordre) de l'opérateur $A$ en fonction des valeurs de la perturbation. La valeur moyenne du commutateur est imaginaire pure, puisque différence des valeurs moyennes de deux opérateurs hermitiques conjugués ; le $i$ en facteur dans (13) assure alors que $\chi_{AV}(t, t')$ est une fonction réelle.

• Un cas fréquent est celui celui où l'état initial à l'instant $t = 0$ du système physique est stationnaire. Par exemple, cet état peut être décrit par un vecteur propre de $H_0$, ou par un opérateur densité $\rho_0$ commutant avec $H_0$ ; c'est par exemple le cas si $\rho_0$ correspond à l'équilibre thermique (Complément $\mathrm{E}_{\mathrm{III}}$, § 5-a) :

$$\rho_0 = Z^{-1} \, \mathrm{e}^{-H_0/kT} \qquad \text{avec :} \qquad Z = \mathrm{Tr}\{\mathrm{e}^{-H_0/kT}\} \tag{14}$$

On vérifie alors que la valeur moyenne du commutateur dans (13) ne dépend que de la différence des temps $t - t'$. En effet, si $\rho_0$ commute avec $H_0$, on a :

$$\left\langle [A_{H_0}(t,0), V_{H_0}(t',0)] \right\rangle_0 = \mathrm{Tr}\left\{ U_0^\dagger(t',0)\rho_0 U_0(t',0)\left[A_{H_0}(t,0), V_{H_0}(t',0)\right] \right\} \tag{15}$$

soit, par permutation circulaire dans la trace du premier terme du commutateur :

$$\begin{aligned} &\mathrm{Tr}\left\{ \rho_0 U_0(t',0) A_{H_0}(t,0)\, U_0^\dagger(t',0) V U_0(t',0)\, U_0^\dagger(t',0) \right\} \\ &= \mathrm{Tr}\left\{ \rho_0\, A_{H_0}(t-t',0)\, V \right\} = \left\langle A_{H_0}(t-t',0)\, V \right\rangle_0 \end{aligned} \tag{16}$$

Un calcul semblable est possible pour le second terme du commutateur, et on vérifie ainsi que $\chi_{AV}$ ne dépend que de la différence des temps :

$$\tau = t - t' \tag{17}$$

### 1-c. Réponse fréquentielle

Nous introduisons maintenant la transformée de Fourier $\overline{g}(\omega)$ de $g(t)$ en posant :

$$g(t) = \int \frac{\mathrm{d}\omega}{\sqrt{2\pi}} \overline{g}(\omega) \mathrm{e}^{i\omega t} \tag{18}$$

Nous supposons comme plus haut que l'état initial du système physique est stationnaire. Comme $t' = t - \tau$, la relation (11) devient :

$$\begin{aligned} \langle A\rangle(t) &= \langle A_{H_0}\rangle_0(t) + (i\hbar)^{-1} \int \frac{\mathrm{d}\omega}{\sqrt{2\pi}} \overline{g}(\omega)\mathrm{e}^{i\omega t} \int_0^\infty \mathrm{d}\tau\ \mathrm{e}^{-i\omega\tau} \left\langle \left[ A_{H_0}(\tau,0), V \right] \right\rangle_0 + \ldots \\ &= \langle A_{H_0}\rangle_0(t) + \int \frac{\mathrm{d}\omega}{\sqrt{2\pi}} \overline{\chi}_{AV}(\omega)\, \overline{g}(\omega)\, \mathrm{e}^{i\omega t} \end{aligned} \tag{19}$$

où la susceptibilité linéaire $\overline{\chi}_{AV}(\omega)$ dans le domaine des fréquences est définie par :

$$\overline{\chi}_{AV}(\omega) = (i\hbar)^{-1} \int_0^\infty \mathrm{d}\tau\ \mathrm{e}^{-i\omega\tau} \left\langle \left[ A_{H_0}(\tau,0), V \right] \right\rangle_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\tau\ \mathrm{e}^{-i\omega\tau} \chi_{AV}(\tau,0) \tag{20}$$

La réponse du premier ordre de $\langle A\rangle(t)$ est donc simplement obtenue en multipliant chaque composante en fréquence $\overline{g}(\omega)$ de l'excitation par une fonction $\overline{\chi}_{AV}(\omega)$. La seconde égalité (20) montre que $\overline{\chi}_{AV}(\omega)$ n'est autre que la transformée de Fourier de la susceptibilité linéaire temporelle (13), à un coefficient $\sqrt{2\pi}$ près ; la troncature de cette fonction par la fonction $\theta$ de Heaviside nous a permis d'étendre la borne inférieure de l'intégrale à $-\infty$.

Comme dans le chapitre XIII, nous appelons $|\varphi_n\rangle$ les kets propres de l'hamiltonien $H_0$, d'énergies $E_n$ (en cas de dénérescence des valeurs propres de $H_0$, les valeurs des $E_n$ restent les mêmes pour plusieurs valeurs de $n$). L'opérateur densité initial $\rho_0$, qui commute avec cet hamiltonien, est diagonal dans cette base ; ses éléments diagonaux sont notés $\rho_{nn}^0$. Pour les éléments de matrice de $A$ et $V$, ils sont notés :

$$\langle\varphi_n|A|\varphi_p\rangle = A_{np} \qquad ; \qquad \langle\varphi_n|V|\varphi_p\rangle = V_{np} \tag{21}$$

La relation (20) conduit alors à :

$$\overline{\chi}_{AV}(\omega) = (i\hbar)^{-1} \int_0^{\infty} \mathrm{d}\tau \; \mathrm{e}^{-i\omega\tau} \sum_{np} \rho^0_{nn} \left[ A_{np} V_{pn} \mathrm{e}^{i\omega_{np}\tau} - V_{np} A_{pn} \mathrm{e}^{-i\omega_{np}\tau} \right] \tag{22}$$

avec la notation :

$$\omega_{np} = (E_n - E_p)/\hbar \tag{23}$$

Dans le cas général, la susceptibilité linéaire est complexe. On sépare ses parties réelle et imaginaire en écrivant :

$$\overline{\chi}_{AV}(\omega) = \overline{\chi}'_{AV}(\omega) + i\overline{\chi}''_{AV}(\omega) \tag{24}$$

La partie réelle $\overline{\chi}'_{AV}(\omega)$ donne la composante de la réponse linéaire qui est en phase avec une perturbation à la fréquence $\omega/2\pi$, la partie imaginaire $\overline{\chi}''_{AV}(\omega)$ celle qui est en quadrature. Nous verrons au § 3 que cette partie imaginaire caractérise la dissipation d'énergie de la perturbation dans le système physique.

Nous pouvons alors utiliser l'égalité (47) de l'Appendice II pour obtenir :

$$\overline{\chi}'_{AV}(\omega) = -\hbar^{-1} \sum_{np} \rho^0_{nn} \left[ A_{np} V_{pn} \; \mathcal{P}\frac{1}{\omega - \omega_{np}} - A_{pn} V_{np} \; \mathcal{P}\frac{1}{\omega + \omega_{np}} \right] \tag{25a}$$

$$\overline{\chi}''_{AV}(\omega) = -\pi\hbar^{-1} \sum_{np} \rho^0_{nn} \left[ A_{np} V_{pn} \; \delta(\omega - \omega_{np}) - A_{pn} V_{np} \; \delta(\omega + \omega_{np}) \right] \tag{25b}$$

où $\mathcal{P}$ désigne une partie principale et $\delta$ une "fonction delta" de Dirac.

***Remarques:***

(i) Les termes $n = p$ disparaissent dans ces deux expressions. Pour que la susceptibilité linéaire ne soit pas nulle, il faut donc à la fois que l'opérateur $V$ de la perturbation et l'opérateur $A$ aient des éléments de matrice non nuls entre états propres différents de $H_0$ (éléments non diagonaux).

(ii) La relation précédente se simplifie dans le cas particulier où la perturbation ne se produit que pendant un intervalle de temps entre $t = 0$ et un temps $t_1 < t$. On peut alors remplacer dans (11) la borne supérieure de l'intégrale par l'infini. Les bornes inférieures nulles des intégrales sur $\tau$ dans (19) et (20) deviennent alors $-\infty$, de sorte que les exponentielles de (22) donnent uniquement des fonctions delta de Dirac. Dans ce cas particulier, la réponse linéaire est caractérisée par une fonction imaginaire pure prenant l'expression plus simple :

$$\hat{\chi}_{AV}(\omega) = -\frac{2i\pi}{\hbar} \sum_{np} \rho^0_{nn} \left\{ A_{np} V_{pn} \delta(\omega - \omega_{np}) - A_{pn} V_{np} \delta(\omega + \omega_{np}) \right\} \tag{26}$$

Il faut cependant garder à l'esprit que cette "susceptibilité tronquée" $\hat{\chi}_{AV}(\omega)$ conduit à une réponse qui ne coïncide avec la véritable réponse linéaire (celle obtenue à tout instant) que lorsque la perturbation a cessé. Les fonctions delta qu'elle contient traduisent la conservation de l'énergie, le système pouvant passer d'un niveau d'énergie $\hbar\omega_n$ à un autre d'énergie $\hbar\omega_p$ par absorption ou émission stimulée d'un quantum d'énergie $\hbar\omega$ (nous revenons sur ce point au § 3-a). Les parties principales des relations (25) sont donc liées à la modification de la transformée de Fourier résultant de la troncature dans (13) par la fonction $\theta(\tau)$ de la fonction d'excitation (causalité).

## 2. Causalité, relations de Kramers-Kronig

La fonction $\chi_{AV}(t,t') \equiv \chi_{AV}(\tau)$ est nulle si $\tau < 0$, de sorte que :

$$\chi_{AV}(t,t') = \chi_{AV}(\tau)\,\theta(\tau) \tag{27}$$

Mais la transformée de Fourier de $\theta(\tau)$ est donnée par :

$$\overline{\theta}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \operatorname*{Lim}_{\varepsilon\to 0_+} \int_0^\infty \mathrm{d}t\, \mathrm{e}^{-(i\omega+\varepsilon)t} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \operatorname*{Lim}_{\varepsilon\to 0_+} \frac{1}{i\omega+\varepsilon} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\Big[-i\mathcal{P}\frac{1}{\omega} + \pi\delta(\omega)\Big] \tag{28}$$

Nous avons donc :

$$\theta(\tau) = \frac{1}{2\pi}\int \mathrm{d}\omega\, \mathrm{e}^{i\omega\tau}\Big[-i\mathcal{P}\frac{1}{\omega} + \pi\delta(\omega)\Big] \tag{29}$$

Reportons cette égalité dans (27) puis (20) ; nous obtenons :

$$\overline{\chi}_{AV}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\tau\ \mathrm{e}^{-i\omega\tau} \int \frac{\mathrm{d}\omega'}{2\pi} \mathrm{e}^{i\omega'\tau} \overline{\chi}_{AV}(\omega') \int \frac{\mathrm{d}\omega''}{2\pi} \mathrm{e}^{i\omega''\tau} \Big[-i\mathcal{P}\frac{1}{\omega''} + \pi\delta(\omega'')\Big] \tag{30}$$

L'intégrale sur $\mathrm{d}\tau$ introduit la fonction delta $2\pi\delta(\omega'+\omega''-\omega)$, qui absorbe l'intégrale sur $\mathrm{d}\omega''$, et il vient :

$$\overline{\chi}_{AV}(\omega) = \int \frac{\mathrm{d}\omega'}{2\pi}\, \overline{\chi}_{AV}(\omega')\Big[-i\mathcal{P}\frac{1}{\omega-\omega'} + \pi\delta(\omega-\omega')\Big] \tag{31}$$

Si nous séparons les parties réelle et imaginaire de la susceptibilité comme en (24), nous obtenons :

$$\begin{aligned} \overline{\chi}'_{AV}(\omega) &= \frac{1}{\pi}\int \mathrm{d}\omega'\, \mathcal{P}\frac{1}{\omega-\omega'}\, \overline{\chi}''_{AV}(\omega') \\ \overline{\chi}''_{AV}(\omega) &= -\frac{1}{\pi}\int \mathrm{d}\omega'\, \mathcal{P}\frac{1}{\omega-\omega'}\, \overline{\chi}'_{AV}(\omega') \end{aligned} \tag{32}$$

Ces égalités constituent les relations de Kramers-Kronig. Elles expriment la causalité de la réponse linéaire de la valeur moyenne $\langle A\rangle(t)$ à l'excitation : cette valeur moyenne ne dépend que des valeurs antérieures de la fonction $g(t)$, comme indiqué explicitement dans la relation (13). La généralité du raisonnement qui nous a conduits aux relations de Kramers-Kronig montre que leur domaine de validité dépasse largement celui d'un calcul de perturbation au premier ordre en mécanique quantique. Il s'étend en fait à l'électromagnétisme, l'optique, à la théorie des collisions, etc.

***Remarques:***

(i) La fonction $g(t)$ est réelle, puisque l'hamiltonien d'interaction $W(t)$ et $V$ sont supposés hermitiques. Il en découle que $\overline{g}^*(\omega) = g(-\omega)$. Comme $\langle A\rangle(t)$ est lui aussi réel, et que sa transformée de Fourier est $\overline{\chi}_{AV}(\omega)\overline{g}(\omega)$, il en découle également que $\overline{\chi}^*_{AV}(\omega) = \overline{\chi}_{AV}(-\omega)$ ; on peut aussi le vérifier directement sur la seconde égalité (20). La fonction $\overline{\chi}'_{AV}(\omega)$ est donc une fonction paire de $\omega$, la fonction $\overline{\chi}''_{AV}(\omega)$ une fonction impaire.

(ii) Nous avons défini la susceptibilité dépendant de la fréquence $\overline{\chi}_{AV}(\omega)$ comme le coefficient qui affecte le terme en $\mathrm{e}^{i\omega t}$, mais il arrive souvent qu'on la définisse comme le coefficient du terme complexe conjuqué en $\mathrm{e}^{-i\omega t}$. Cette autre susceptibilité $\overline{\xi}_{AV}(\omega)$ est donc égale à $\overline{\chi}_{AV}(-\omega)$, et ses parties réelle $\overline{\xi}'_{AV}(\omega)$ et imaginaire $\overline{\xi}''_{AV}(\omega)$ sont données par :

$$\overline{\xi}'_{AV}(\omega) = \overline{\chi}'_{AV}(\omega) \qquad \overline{\xi}''_{AV}(\omega) = -\overline{\chi}''_{AV}(\omega) \tag{33}$$

Lorsqu'on écrit les relations de Kramers-Kronig (32) en termes de ces deux fonctions $\xi$, les signes des seconds membres y sont inversés.

## 3. Energie, théorème de fluctuation-dissipation

### 3-a. Transfert d'énergie

Nous allons maintenant évaluer comment la perturbation transfère de l'énergie vers le système physique. Pour cela nous calculons la variation de l'énergie $\langle H_0\rangle(t)$ induite par cette perturbation. Le théorème d'Ehrenfest permet d'écrire :

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle H_0\rangle(t) &= \langle [H_0, W(t)]\rangle(t) = \langle U^\dagger(t,0)\,[H_0, W(t)]\,U(t,0)\rangle_0 \\ &= \langle \tilde{U}^\dagger(t,0) U_0^\dagger(t,0)\,[H_0, W(t)]\,U_0(t,0)\tilde{U}(t,0)\rangle_0 \end{aligned} \tag{34}$$

Nous utilisons alors la relation (7) au premier ordre en perturbation pour écrire :

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle H_0\rangle(t) &= g(t)\langle U_0^\dagger(t,0)\,[H_0, V]\,U_0(t,0)\rangle_0 \\ &+ (i\hbar)^{-1}\int_0^t \mathrm{d}t' g(t')\left\langle\Big[U_0^\dagger(t,0)\,[H_0, W(t)]\,U_0(t,0)\,,\, V_{H_0}(t')\Big]\right\rangle_0 + \ldots \end{aligned} \tag{35}$$

Nous supposons à nouveau que $g(t)$ n'est non nul qu'entre les temps 0 et $t_1 < t$, ce qui nous permet d'annuler le terme d'ordre zéro du second membre, et de remplacer les deux bornes de l'intégrale sur $t'$ par $\mp\infty$. Il vient alors :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle H_0\rangle(t) = -\hbar^{-2}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}t' g(t)g(t')\left\langle\Big[[H_0, V_{H_0}(t)], V_{H_0}(t')\Big]\right\rangle_0 + \ldots \tag{36}$$

L'état à l'instant initial $t = 0$ est stationnaire, décrit par l'opérateur densité $\rho_0$ qui, dans la base des états propres $|\varphi_n\rangle$ de $H_0$, n'a que des éléments diagonaux $\rho^0_{nn}$. Nous pouvons calculer la valeur moyenne du double commutateur qui apparaît dans (36), et obtenir :

$$\left\langle\Big[[H_0, V_{H_0}(t)]\,,\, V_{H_0}(t')\Big]\right\rangle_0 = \sum_{np}\rho^0_{nn}|V_{np}|^2(E_n - E_p)\big(\mathrm{e}^{i\omega_{np}(t-t')} + \mathrm{e}^{-i\omega_{np}(t-t')}\big) \tag{37}$$

Nous remplaçons ensuite $g(t)$ et $g(t')$ par leurs expressions en fonction de leurs transformées de Fourier, puis intégrons (36) sur le temps. Nous obtenons ainsi la variation $\Delta\langle H_0\rangle$ de la valeur moyenne de $H_0$ après passage de la perturbation :

$$\Delta\langle H_0\rangle = -\hbar^{-2}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}t\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}t'\int\frac{\mathrm{d}\omega}{\sqrt{2\pi}}\overline{g}^*(\omega)\mathrm{e}^{-i\omega t}\int\frac{\mathrm{d}\omega'}{\sqrt{2\pi}}\overline{g}(\omega')\mathrm{e}^{i\omega' t'} \times\sum_{np}\rho^0_{nn}|V_{np}|^2(E_n-E_p)(\mathrm{e}^{i\omega_{np}(t-t')}+\mathrm{e}^{-i\omega_{np}(t-t')}) \tag{38}$$

(nous avons remplacé l'expression de $g(t)$ par sa complexe conjuguée, ce qui ne change rien puisque $g(t)$ est réel). Les intégrales sur les temps introduisent toutes deux des fonctions delta. Nous obtenons, compte tenu du fait que $|g(\omega)|^2$ est une fonction paire de $\omega$ puisque $g(t)$ est réelle :

$$\begin{aligned}\Delta\langle H_0\rangle &= \frac{4\pi}{\hbar^2}\sum_{np}\rho^0_{nn}|V_{np}|^2\,(E_p-E_n)\,|\overline{g}(\omega_{np})|^2\\ &= \frac{2\pi}{\hbar^2}\sum_{np}(\rho^0_{nn}-\rho^0_{pp})|V_{np}|^2\,(E_p-E_n)|\overline{g}(\omega_{np})|^2\end{aligned} \tag{39}$$

Ce résultat ne dépend plus du temps $t$, comme attendu puisque nous avons supposé que la perturbation s'est annulée auparavant. Si $E_p > E_n$, l'énergie croît lorsque le système passe du niveau initial $E_n$ au niveau $E_p$ par absorption d'un quantum d'énergie de la perturbation ; si $E_p < E_n$, au contraire $\langle H_0\rangle$ décroit par émission induite (Chapitre XIII, Figure 2) vers un niveau d'énergie inférieure.

D'autre part la relation (25b) indique que la partie imaginaire de $\overline{\chi}_{VV}(\omega)$ s'écrit :

$$\overline{\chi}''_{VV}(\omega) = -\frac{\pi}{\hbar}\sum_{np}\rho^0_{nn}|V_{np}|^2\Big[\delta(\omega-\omega_{np})-\delta(\omega+\omega_{np})\Big] \tag{40}$$

de sorte que :

$$\int\mathrm{d}\omega\,\hbar\omega\,|\overline{g}(\omega)|^2\,\overline{\chi}''_{VV}(\omega) = -\frac{\pi}{\hbar}\sum_{np}\rho^0_{nn}|V_{np}|^2\,\hbar\omega_{np}\Big[|\overline{g}(\omega_{np})|^2+|\overline{g}(-\omega_{np})|^2\Big] \tag{41}$$

Nous obtenons donc :

$$\Delta\langle H_0\rangle = \frac{2}{\hbar}\int\mathrm{d}\omega\,\hbar\omega\,|\overline{g}(\omega)|^2\,\overline{\chi}''_{VV}(\omega) \tag{42}$$

qui exprime que l'énergie dissipée par la perturbation dans le système physique est la somme sur les différentes fréquences du produit de l'intensité $|g(\omega)|^2$ par le quantum d'énergie $\hbar\omega$ et la susceptibilité complexe $\overline{\chi}''_{VV}(\omega)$. Comme annoncé plus haut, cette dernière caractérise donc bien la dissipation d'énergie qu'induit par la perturbation $g(t)V$ dans le système physique.

### 3-b. Fluctuations et dissipation

Considérons un opérateur hermitique $B$ dont la valeur moyenne à l'équilibre initial est nulle :

$$\langle B\rangle_0 = \mathrm{Tr}\{\rho_0 B\} = 0 \tag{43}$$

(pour un opérateur quelconque, il suffit de lui retrancher sa valeur moyenne à l'équilibre pour se ramener à ce cas). On peut définir deux fonctions de corrélation temporelle à l'équilibre de cet opérateur par :

$$G_B^+(t,t') = \left\langle B_{H_0}(t)\, B_{H_0}(t')\right\rangle_0 = G_B^+(\tau,0) \tag{44a}$$

$$G_B^-(t,t') = \left\langle B_{H_0}(t')\, B_{H_0}(t)\right\rangle_0 = G_B^-(\tau,0) \tag{44b}$$

Elles ne sont en général pas nulles puisque la valeur moyenne du produit n'est pas le produit des valeurs moyennes ; au temps $\tau = 0$, par exemple, on obtient la valeur moyenne du carré de l'opérateur $B$. Elles ne sont pas réelles non plus [2], puisqu'en général les valeurs de $B_{H_0}(\tau,0)$ à des instants différents ne commutent pas. Elles expriment les fluctuations de l'observable $B$.

• Le même calcul que celui que nous avons fait pour obtenir (22) fournit ici :

$$G_B^+(t,t') = \sum_{np} \rho_{nn}^0 |B_{np}|^2 \mathrm{e}^{i\omega_{np}(t-t')} \tag{45a}$$

$$G_B^-(t,t') = \sum_{np} \rho_{nn}^0 |B_{np}|^2 \mathrm{e}^{-i\omega_{np}(t-t')} \tag{45b}$$

Par transformation de Fourier sur $\tau = t - t'$, on introduit deux fonctions réelles :

$$\overline{G}_B^{\,+}(\omega) = 2\pi \sum_{np} \rho_{nn}^0\, |B_{np}|^2\, \delta(\omega - \omega_{np}) \tag{46a}$$

$$\overline{G}_B^{\,-}(\omega) = 2\pi \sum_{np} \rho_{nn}^0\, |B_{np}|^2\, \delta(\omega + \omega_{np}) = 2\pi \sum_{np} \rho_{pp}^0\, |B_{np}|^2\, \delta(\omega - \omega_{np}) \tag{46b}$$

(dans la seconde expression de $\overline{G}_B^{\,-}(\omega)$, nous avons simplement interverti les indices $n$ et $p$). Lorsque le système physique est à l'équilibre thermique, comme supposé en (14), ces deux fonctions de corrélation sont reliées par :

$$\overline{G}_B^{\,-}(\omega) = \sum_{np} \mathrm{e}^{\hbar\omega_{np}/kT} \rho_{nn}^0\, |B_{np}|^2\, \delta(\omega - \omega_{np}) \tag{47}$$

soit :

$$\overline{G}_B^{\,-}(\omega) = \mathrm{e}^{\hbar\omega/kT}\, \overline{G}_B^{\,+}(\omega) \tag{48}$$

Cette égalité est parfois appelée "condition KMS" (Kubo-Martin-Schwinger).

• Si enfin nous choisissons $V = A = B$, la relation (13) devient :

$$\chi_{BB}(t,t') = (i\hbar)^{-1} \Big[ G_B^+(t,t') - G_B^-(t,t') \Big] \theta(t,t') \tag{49}$$

Cette égalité montre le lien qui existe entre la susceptibilité linéaire et les fluctuations de l'observable $B$ : la réponse temporelle est proportionnelle à la partie imaginaire de la fonction donnant les fluctuations dans le temps et à l'équilibre de

2. Elles ne donnent pas la valeur moyenne du produit des résultats obtenus en mesurant B à l'instant initial, puis à l'instant $\tau$.

cette observable. D'autre part, compte tenu de (48), la relation (25b) s'écrit [3] :

$$\overline{\chi}''_{BB}(\omega) = -\frac{1}{2\hbar}\Big[\overline{G}_B^{+}(\omega) - \overline{G}_B^{-}(\omega)\Big] = -\frac{1}{2\hbar}\Big[1 - \mathrm{e}^{\hbar\omega/kT}\Big]\overline{G}_B^{+}(\omega) \tag{50}$$

Cette dernière égalité porte le nom de "théorème fluctuation-dissipation". Elle exprime en effet la partie dissipative de la susceptibilité linéaire, donc une propriété hors d'équilibre, en fonction des fluctuations à l'équilibre de l'opérateur $B$.

On introduit souvent la densité spectrale symétrisée :

$$S_B(\omega) = \frac{1}{2}\Big[\overline{G}_B^{+}(\omega) + \overline{G}_B^{-}(\omega)\Big] = \frac{1}{2}\coth(\frac{\hbar\omega}{2kT})\Big[\overline{G}_B^{+}(\omega) - \overline{G}_B^{-}(\omega)\Big] \tag{51}$$

où nous avons utilisé la seconde égalité (48). La relation (50) peut alors s'écrire :

$$\overline{\chi}''_{BB}(\omega) = -\frac{1}{\hbar}\,\mathrm{th}(\frac{\hbar\omega}{2kT})\,S_B(\omega) \tag{52a}$$

qui est une forme équivalente du théorème fluctuation-dissipation. Elle s'écrit également :

$$S_B(\omega) = -2\hbar\Big[\frac{1}{2} + n_{BE}(\omega)\Big]\overline{\chi}''_{BB}(\omega) \tag{52b}$$

où la fonction de Bose-Einstein $n_{BE}(\omega)$ est définie par :

$$n_{BE}(\omega) = \frac{1}{\mathrm{e}^{\hbar\omega/kT} - 1} \tag{53}$$

Cette fonction apparaît dans l'étude de l'oscillateur harmonique en équilibre thermique, *cf.* relation (5) du complément $\mathrm{L_V}$ ; elle dépend de la température, et s'annule si $T = 0$. Le terme en $n_{BE}(\omega)$ dans (52b) est interprété comme la contribution des excitations thermiques. Pour le terme en $1/2$ qui le précède, c'est une contribution purement quantique, analogue à la vibration de point zéro d'un oscillateur harmonique (*cf.* relation (10) du complément $\mathrm{L_V}$). En faisant tendre $\hbar$ vers zéro, on obtient la limite classique du théorème :

$$\text{si } \hbar\omega \ll kT : \qquad \overline{\chi}''_{BB}(\omega) = -\frac{\omega}{2kT}\overline{G}_B^{+}(\omega) = -\frac{\omega}{2kT}S_B(\omega) \tag{54}$$

d'où la contribution du terme en $1/2$ a effectivement disparu.

Que ce soit en physique quantique ou classique, l'idée physique générale qui sous-tend le théorème de fluctuation-dissipation est la même : une fois qu'un système physique a été éloigné de l'équilibre, son évolution ultérieure est identique, que cet éloignement initial résulte de l'effet d'une fluctuation spontanée, ou d'une perturbation extérieure qui depuis a cessé.

3. Comme indiqué dans la remarque (ii) à la fin du § 2, on prend parfois le signe opposé pour les fréquences dans la définition des transformées de Fourier temporelles. La fonction $\overline{\chi}''_{BB}(\omega)$ est alors remplacée par $\overline{\xi}''_{BB}(\omega) = -\overline{\chi}''_{BB}(\omega)$, comme nous l'avons vu en (33). On montre alors que la relation (50) devient $\overline{\xi}''_{BB}(\omega) = \frac{1}{2\hbar}\big[1 - \mathrm{e}^{-\hbar\omega/kT}\big]\overline{G}_B^{+}(\omega)$ .