

Physique statistique

M. Philippe NOZIÈRES, membre de l'Institut
(Académie des Sciences), professeur

Cours : *Variables d'état, fluctuations, irréversibilité : réflexions sur la thermodynamique près et loin de l'équilibre.*

Cet enseignement, un peu inhabituel, a tenté de faire le point sur les problèmes de fluctuations et sur la thermodynamique des phénomènes irréversibles, avec un triple objectif :

— Effort de *réflexion*, tout d'abord, pour mettre un peu d'ordre dans des concepts souvent très confus. Même la thermodynamique d'équilibre est souvent mal comprise : sur quels critères précis choisir les variables et fonctions d'état pertinentes ? Comment définir travail et chaleur ? Comment traiter effets de surface, forces à longue portée ? — autant de questions qui se posent lorsque l'on affronte un problème physique inhabituel.

— Effort de *modernisation*, en second lieu, pour sortir la thermodynamique du cadre linéaire familier, sans tomber dans un formalisme abstrait au contenu physique nécessairement limité. L'irréversibilité loin de l'équilibre ne peut se comprendre que dans un cadre stochastique, fondé sur une analyse fine des fluctuations : mouvement brownien, équation de Fokker-Planck et diffusion dans l'espace des phases, etc. On rejoint ainsi les problèmes de nucléation et de bruit. Le dialogue entre ces deux points de vue est essentiel : c'est sur une base stochastique que l'on comprend réellement la thermodynamique (par exemple les relations d'Onsager), mais il faut savoir exploiter au mieux l'économie de moyens du langage macroscopique.

— Effort d'*application*, enfin. Le physicien de base ne connaît souvent que les exemples familiers et il ne mesure pas la richesse de cette démarche. Un gros effort a été fait pour illustrer les concepts de base sur des problèmes inhabituels, soit dans des disciplines voisines (en particulier en électrochimie), soit sur des développements récents.

Ce cours exceptionnel répondait à une demande formulée année après année par les enseignants de la région parisienne. Son impact s'est trouvé renforcé par l'« exil » imposé par les travaux entrepris place Marcelin Berthelot : il a eu lieu au sein du Groupe de Physique des Solides de l'Université Paris 7, à Jussieu. Il doit donner lieu à des notes de cours actuellement en cours de rédaction.

I. FLUCTUATIONS D'UN SYSTÈME SIMPLE

a) Mouvement brownien d'une particule libre

Une particule unique de masse m est soumise à une force aléatoire $F(t)$, en général fonction retardée et non linéaire de la vitesse u aux temps antérieurs. L'approximation de Langevin suppose un temps de corrélation court et un développement en u — d'où un bruit blanc d'amplitude G et un coefficient de frottement moyen γ , a priori indépendants l'un de l'autre. L'équation de Langevin s'intègre aisément et fournit la fonction de corrélation des vitesses et le coefficient de diffusion D . Si le bain est en équilibre thermodynamique à la température T , on doit retrouver la distribution de Maxwell : G et γ sont alors reliés par le « théorème de fluctuation-dissipation » (D est relié à la mobilité μ par la relation d'Einstein). La formulation de Kubo-Mori améliore cette description en introduisant un *spectre* de bruit $G(\omega)$ et un frottement *retardé* $\gamma(\omega)$. Une analyse de Fourier permet de généraliser le théorème de fluctuation-dissipation : dans le cadre d'une *réponse linéaire*, $G(\omega)$ est relié à la partie *dissipative* $\text{Re}\gamma(\omega)$ — une transposition du théorème de Nyquist familier en électronique.

L'équation de Langevin est physiquement transparente, mais souvent ambiguë, surtout loin de l'équilibre : mieux vaut une étude statistique de la distribution de probabilité $f(u, t)$. Aux échelles de temps grandes devant le temps de corrélation, l'évolution de f est un processus de Markov : les distributions aux temps t et $(t-\tau)$ obéissent à une équation « de Smoluchowski », fondée sur une probabilité de transition $p(u, u', \tau)$. Deux cas limites sont particulièrement simples :

- (i) Les collisions violentes, mais rares, qui conduisent à une équation pilote du type Boltzmann.
- (ii) Les collisions fréquentes, mais faibles (la vitesse varie peu sur un temps de corrélation), qui conduisent à une équation de *Fokker-Planck*. La distribution de probabilité *s'écoule* dans l'espace des vitesses, avec un courant qui comprend un terme convectif (dû à γ) et un terme diffusif (dû au bruit).

L'équation de Fokker-Planck est pour la particule brownienne équivalente à l'équation de Langevin. La distribution stationnaire correspond à un courant

nul et est maxwellienne. A l'équilibre on retrouve le théorème de fluctuation-dissipation. Mais la description probabiliste est beaucoup plus féconde.

b) *Fluctuations d'une variable macroscopique x*

On isole une variable x qui évolue beaucoup plus lentement que les autres degrés de liberté. Ceux-ci sont « asservis » à la variable lente, contribuant à modifier sa dynamique. Cette *séparation des échelles de temps* est un préliminaire essentiel. L'évolution de x est alors gouvernée par une équation du premier ordre, $dx/dt = F(x,t)$. La vitesse F comprend une partie « déterministe » $\phi(x)$ et un « bruit aléatoire » $R(x,t)$. Le temps de corrélation est de nouveau court (bruit blanc), mais on ne suppose rien sur l'équilibre : la nouveauté est la non linéarité. L'amplitude du bruit, en particulier, peut dépendre de x . La définition de $G(x)$ est en ce cas ambiguë, car la variable x « recule » pendant un temps de corrélation. Les fluctuations deviennent asymétriques et corrigent ϕ . Comment définir x ? — c'est la controverse « Ito-Stratonovich », importante à l'échelle microscopique (même pour un bruit blanc). L'ambiguïté est typique de la formulation « Langevin » ; elle devient négligeable si les fluctuations *relatives* de x sont faibles. C'est le cas d'une variable macroscopique.

A l'ordre zéro en fluctuations l'évolution est déterministe. Au premier ordre on peut écrire pour la variance σ de la variable x une équation de mouvement qui comprend un terme de *dérive* (piloté par ϕ') et un terme de *source* dû au bruit G . Près d'un point fixe stable les fluctuations relaxent et leur amplitude stationnaire est un compromis entre diffusion et relaxation. Près d'un point fixe instable elles croissent au contraire exponentiellement. Entre les deux σ est *asservi* à l'évolution déterministe de x .

On peut de nouveau écrire une équation de Fokker-Planck pour la distribution de probabilité $f(x,t)$. On évacue ainsi le problème Ito-Stratonovich, qui apparaît comme un simple transfert entre les courants de convection et de diffusion. Bien entendu il est essentiel de garder des définitions cohérentes de ces deux termes dans un problème physique donné : le résultat global est unique ! Un exemple typique est la diffusion sur une chaîne discrète, qui dépend de la symétrie des probabilités de saut.

Dans un état stationnaire stable d'une variable *unique* le courant dans l'espace des phases est nul : on retrouve le théorème de fluctuation-dissipation. Plus généralement l'équation de Fokker-Planck est plus souple. Elle permet par exemple de décrire une variable en contact avec deux bains thermiques de températures différentes (une situation fréquente).

c) *Généralisation au cas de plusieurs variables*

Les n variables définissent maintenant un « vecteur d'état ». L'évolution déterministe est beaucoup plus riche qu'en dimension 1 (possibilité de cycles

limites, de comportement chaotique, etc.). Les fluctuations sont caractérisées par une matrice σ , fixant la largeur et l'anisotropie de la « tache ». La force aléatoire conduit de même à une matrice de bruit \mathbf{G} . Par construction σ et \mathbf{G} sont des matrices symétriques. Pour un système macroscopique on peut séparer une étape déterministe (système dynamique standard), et une étape stochastique (étude des fluctuations). L'évolution de σ est régie par une équation linéaire, compromis entre la source de bruit \mathbf{G} et une matrice de relaxation γ réelle, en général non symétrique.

Les états stationnaires correspondent à des points fixes du système dynamique : on retrouve toute la zoologie des nœuds, foyers, points cols. Le point fixe est stable si toutes les valeurs propres de γ ont une partie réelle négative. En ce cas on sait calculer la matrice de fluctuation σ sur la base des états propres de γ (à droite et à gauche, car γ n'est pas symétrique). La méthode ne fait aucune référence à l'équilibre thermodynamique (elle s'applique par exemple aux foyers).

De nouveau on peut affiner la description en introduisant une probabilité $f(\mathbf{x})$ et une équation de Fokker-Planck. Le courant \mathbf{J} dans l'espace des phases contient toujours des termes de convection et de diffusion, mais, contrairement au cas 1d, il n'est pas forcément nul dans un état stationnaire (les lignes de courant peuvent se refermer). Pour assurer $\mathbf{J} = 0$ il faut une condition supplémentaire de *réversibilité microscopique*, forme de bilan détaillé qui exprime l'invariance par renversement du temps. Formellement une telle réversibilité implique une contrainte sur \mathbf{G} et γ : le produit $\mathbf{G}^{-1}\gamma$ doit être une matrice symétrique (ce qui exclue d'emblée les foyers).

Un point fixe stationnaire n'implique nullement l'équilibre thermodynamique : n'importe quel état pompé depuis l'extérieur est un contre-exemple. Mais on peut considérer le cas particulier des états thermiques, pour lesquels la probabilité f est une maxwellienne liée à l'énergie libre F , respectant le principe du bilan détaillé. On généralise ainsi le théorème de fluctuation-dissipation, qui apparaît comme une relation entre les trois matrices γ , \mathbf{G} et α , où α est une matrice de susceptibilité, dérivée seconde de l'énergie libre.

A chaque variable x_i on peut associer près de l'équilibre sa force conjuguée $X_i = \partial F / \partial x_i = \alpha_{ij} x_j$. Si la force est appliquée depuis l'extérieur, le déplacement induit de \mathbf{x} définit une matrice de réponse $\mu = -\gamma\alpha^{-1}$. Les deux conditions de réversibilité microscopique et d'équilibre thermodynamique permettent alors de relier μ à \mathbf{G} . (c'est une généralisation de la relation d'Einstein) La matrice de mobilité est *symétrique* : on retrouve les célèbres conditions de symétrie d'Onsager, qui sont ici démontrées très directement dans le cadre d'une équation de Fokker-Planck. Leur validité est ainsi clairement limitée.

La discussion est plus délicate lorsque le système n'est pas invariant par renversement du temps (par exemple la précession de Larmor dans un champ

magnétique). On peut pousser le calcul jusqu'au bout au voisinage de l'équilibre thermodynamique, lorsque la distribution f est connue. On montre ainsi que la relation d'Einstein fait intervenir la partie symétrique de μ , la partie antisymétrique fixant pour sa part le courant J dans l'état d'équilibre (elle change de signe par renversement du temps). Tous ces résultats tombent dès qu'on s'éloigne de l'équilibre thermique.

II. THERMODYNAMIQUE D'ÉQUILIBRE

$S = \text{Log}W$ caractérise le nombre W de configurations accessibles au système. S dépend de toutes les variables *extensives* x_i (volume, énergie, nombre de particules de chaque espèce, etc.). Si une variable peut relaxer, l'équilibre correspond à un *maximum* de S (état le plus probable). On construit ainsi une hiérarchie des états d'équilibre selon l'échelle de temps considérée. Si une variable n'est pas conservée, ses fluctuations sont contrôlées par la dérivée seconde de S .

La température microcanonique est définie par $\partial S/\partial E = 1/T$. Pour chaque variable on introduit une force conjuguée X_i (pression, potentiel chimique, etc.), définie par $\partial S/\partial x_i = X_i/T$. On reconstruit ainsi l'identité thermodynamique classique $dE = TdS + X_i dx_i$. Ces définitions sont précises et générales, valables pour n'importe quelle situation physique (en l'absence de forces à longue portée).

Si deux systèmes peuvent échanger de l'énergie, l'équilibre est atteint lorsque leurs températures sont égales. Un grand réservoir peut ainsi asservir T . Il est alors préférable d'effectuer une transformation de Legendre et de travailler avec l'énergie libre F au lieu de S . Plus généralement un réservoir de x_i fixe la force conjuguée X_i . Le travail et la chaleur échangés au cours d'une transformation sont définis *au niveau des réservoirs* : ils fixent l'énergie et l'entropie perdues au profit du système. On peut ainsi calculer la production irréversible d'entropie et vérifier le second principe, $dS > dQ/T$.

Si le système est soumis à un champ extérieur (par exemple des dipôles dans un champ électrique), il faut ajouter à E l'énergie potentielle dans ce champ : on construit ainsi une enthalpie qui est minimale à l'équilibre. Le travail est maintenant défini au niveau de la source du champ. La difficulté est de décider ce que l'on met dans l'énergie : des critères précis sans aucune ambiguïté sont essentiels pour aborder un problème nouveau.

III. PHÉNOMÈNES IRRÉVERSIBLES PRÈS DE L'ÉQUILIBRE

a) *Bilan entropique pour un système discret*

Le cas le plus simple est celui d'un système complètement isolé dans lequel certaines variables x_i relaxent spontanément. La croissance de l'entropie est entièrement dissipative, pilotée par les forces conjuguées X_i . Près de l'équilibre vitesses et forces sont reliées par une matrice de mobilité qui obéit aux relations d'Onsager. Un exemple typique est celui des *réactions chimiques*. Pour une stoechiométrie donnée on définit un taux de réaction et on construit facilement sa variable conjuguée, combinaison des potentiels chimiques. A l'équilibre cette « activité » est nulle : c'est la loi d'action de masse (ou plutôt sa généralisation aux fortes concentrations). La matrice de mobilité caractérise la *cinétique* de réaction hors d'équilibre, croisée si plusieurs réactions sont en compétition. La seule difficulté est d'éviter les redondances en considérant des réactions linéairement indépendantes. Un exemple classique est le cycle triangulaire d'isomérisation considéré par Onsager pour justifier ses conditions de symétrie : il n'y a que deux réactions indépendantes pour lesquelles la condition de symétrie est trivialement vérifiée.

Un autre exemple de dissipation est la *relaxation magnétique* d'un milieu aimanté, elle aussi productrice d'entropie. La thermodynamique correspondante a récemment été exploitée pour inférer la loi d'aimantation de ^3He liquide très polarisé à partir de l'échauffement dû à la relaxation (le champ interne, de l'ordre de 200T, n'est pas mesurable).

L'analyse est un peu plus délicate en présence de *champs extérieurs* variables. En ce cas il faut extraire soigneusement des transferts d'énergie le travail fourni au système. La dissipation est due au retard que met le système à répondre à la sollicitation extérieure. Il faut comparer la vitesse de la transformation aux temps de relaxation internes : l'état final dépend du chemin suivi. Cette séparation des échelles de temps est un ingrédient essentiel de la thermodynamique irréversible.

La même analyse s'applique aux échanges entre deux systèmes. Un exemple instructif est la cinétique des échanges de matière et d'énergie à l'interface entre deux phases en équilibre (cinétique de fusion par exemple). Pour un corps pur la matrice de mobilité fait intervenir trois coefficients : une mobilité isotherme qui relie la vitesse de fusion à l'écart de potentiel chimique, une « résistance de Kapitza » qui relie la discontinuité de température au courant de chaleur et un terme croisé qui fixe la répartition de la chaleur latente libérée entre les deux phases.

b) *Etats dissipatifs stationnaires : production minimum d'entropie*

On peut maintenir un système hors d'équilibre avec son environnement en compensant la relaxation des variables extensives x_i par un flux extérieur ϕ_i

(par exemple pour des réactions chimiques). Le point de fonctionnement est un compromis entre la relaxation, d'une part, l'échange avec les réservoirs, d'autre part. Si l'écart à l'équilibre est petit, les relations flux-forces sont linéaires et la solution est immédiate. Si et seulement si les relations d'Onsager sont vérifiées, on constate que ce régime stationnaire correspond à un *minimum* de la production irréversible d'entropie : S augmente du fait du second principe, mais aussi peu que possible. On peut généraliser ce résultat à un régime transitoire : la dissipation est toujours une fonction décroissante du temps.

Il est tentant de donner à ce principe un statut plus général : c'est hélas faux. Les relations d'Onsager ne sont pas valables loin de l'équilibre, et l'on se convainc facilement que la production irréversible d'entropie — positive bien sûr ! — n'a aucune raison d'être décroissante. Le contenu de ce principe ne dépasse pas celui des relations d'Onsager linéaires — c'est une simple commodité de formulation.

c) Applications chimiques et électrochimiques

L'exemple le plus simple est le transfert d'une solution au travers d'une membrane semipermeable. L'état de la solution est caractérisé par la température, la pression et N potentiels chimiques pour les différents composants. Du fait de la relation de Gibbs-Duhem, l'une de ces variables est redondante : en général on élimine le potentiel chimique du solvant et l'on conserve la pression, contrôlée par l'expérience. A l'équilibre les forces de part et d'autre de la membrane doivent être égales pour celles des variables qui peuvent passer d'un compartiment à l'autre. Si les solutés sont bloqués, une différence de concentration donne naissance à une surpression osmotique bien connue.

En réalité la membrane n'est jamais totalement imperméable : une différence de concentration induit un transfert de soluté, qui réagit à son tour sur le transfert de volume. Si l'on prend comme variable la pression, la dissipation est contrôlée par le flux de soluté *relatif* (par rapport au solvant). On peut alors écrire des relations d'Onsager qui relient les flux aux différences de pression et de pressions osmotiques. On caractérise ainsi la *perméabilité* de la membrane (flux de volume induit par une surpression et diffusion des solutés). Les termes croisés donnent les coefficients de *filtration* par écart de pression, ainsi que *l'entraînement mutuel* des divers composants. Ces termes croisés peuvent créer une diffusion à contre courant de l'écart de potentiel chimique : c'est le transport *actif*, essentiel en biologie. Ces mêmes équations cinétiques fournissent aussi les transitoires d'une expérience de pression osmotique : la surpression commence par croître par transfert de solvant, puis décroît par équilibrage des solutés.

Le cas des *électrolytes* est particulièrement intéressant. Outre la pression, l'état est caractérisé par un potentiel électrostatique U : il faut inclure l'éner-

gie potentielle correspondante dans μ (potentiel « électrochimique »). A concentrations égales de part et d'autre de la membrane, les transferts de volume et de charge sont pilotés par les différences de pression et de potentiel. Les équations cinétiques correspondantes, connues sous le nom de « lois de Saxen », régissent l'*électroosmose* (potentiel d'écoulement, etc.). On peut généraliser à des concentrations différentes à condition de garder des variables indépendantes. Une différence de potentiel entre les deux compartiments peut ainsi contribuer au transport actif.

Pour mieux cerner ces phénomènes, un modèle microscopique d'électroosmose est utile. Il est fourni par l'écoulement de la solution électrolytique dans un capillaire, forcé par un gradient longitudinal de pression et de potentiel électrostatique. On sait qu'à la paroi du capillaire il apparaît une double couche de charge, associée à une variation ζ du potentiel électrostatique. Cette double couche est due au piégeage de surface des différentes espèces ; elle existe que la paroi soit métallique ou diélectrique. Dans la double couche (dont l'épaisseur est la longueur d'écran), la concentration ionique est différente : il apparaît une densité de charge qui répond au champ électrique longitudinal. D'où un écoulement dû au champ électrique et limité par la viscosité. Inversement un gradient de pression entraîne la densité de charge et crée un courant électrique. En combinant les équations de Poisson et de Poiseuille on calcule facilement les coefficients électroosmotiques. Ils sont proportionnels à l'épaisseur du capillaire : dans un champ électrique le fluide est entraîné à la surface et le profil de vitesse est constant en volume.

Cette description thermodynamique des phénomènes électrochimiques s'applique directement aux électrodes et aux piles. Considérons une électrode unique en équilibre d'ionisation avec un bain électrolytique. La concentration ionique à sa surface est fixée par l'équilibre d'oxydoréduction : elle est en général différente de la concentration de volume. L'électrode est alors entourée d'une double couche de charge, qui assure l'équilibre des ions — d'où un *potentiel d'électrode* ζ à l'équilibre. Une pile est constituée par deux électrodes dans des compartiments de concentrations différentes, séparés par une membrane (l'équilibre électrostatique est assuré par des contreions). A l'équilibre une fem apparaît entre les deux bornes, égale à la différence des potentiels d'électrode. La pile n'est en équilibre que si le circuit extérieur est ouvert.

Le véritable problème est de décrire une pile qui *débite*. Il apparaît en ce cas un profil de potentiel compliqué, avec une chute ohmique en volume, une résistance de membrane, et surtout une chute supplémentaire de potentiel aux électrodes : c'est la « *surtension* », effet typiquement dissipatif. L'électrochimie est pour l'essentiel l'art de comprendre les mécanismes microscopiques qui contrôlent cette surtension — domaine familier aux chimistes mais pas toujours aux physiciens. Pourtant l'électrochimie est l'un des plus beaux exemples de thermodynamique irréversible !

d) *Systèmes continus*

En ce cas les flux répondent aux *gradients* des forces. Pour chaque variable extensive on définit une densité de courant locale J_i , qui obéit à une loi de conservation. On en déduit un courant d'entropie J_S dont la divergence correspond à une variation réversible de S . Par différence on obtient la production *irréversible* d'entropie c'est-à-dire la dissipation. La relation linéaire entre les flux J_i et les gradients de X_i est une sorte de loi d'Ohm généralisée. La matrice de mobilité correspondante obéit aux relations d'Onsager. Le résultat est valable pour des variations spatiales *lentes*, au premier ordre en vecteur d'onde.

Cette analyse naïve ignore une loi de conservation particulière, celle de la *quantité de mouvement* liée à l'invariance galiléenne. Le courant correspondant n'est autre que le tenseur d'efforts (avec ses composantes visqueuses ou élastiques). Inclure ce degré de liberté complique la formulation, car il faut alors préciser *dans quel repère* on définit les courants. Il n'y a pas de difficulté de principe, mais il faut beaucoup de soin. Pour rendre l'exposé aussi simple et transparent que possible, cet aspect du problème n'a pas été envisagé : une telle justification est justifiée lorsque l'équilibre des forces est assuré d'emblée (pas de force extérieure ni de frottement visqueux). Il importe d'être conscient de cette limitation qui exclue toute application hydrodynamique.

L'exemple le plus simple est la loi de Fick de la diffusion, un peu subtile dès que l'on considère plusieurs espèces de solutés. Dans le cas dilué les flux réagissent aux gradients des potentiels chimiques (qu'ils soient dûs à un gradient de concentration ou à une force extérieure — *cf.* la conductivité des électrolytes). Les termes croisés traduisent l'entraînement mutuel des différentes espèces. Dans le cas concentré, en revanche, il faut tenir compte du contre écoulement du solvant. Les relations d'Onsager font intervenir les flux *par rapport à ce solvant*. Il faut faire extrêmement attention en les écrivant car il apparaît ainsi un couplage purement cinématique entre les vitesses moyennes des divers solutés. Cette difficulté est souvent occultée.

L'étape suivante est d'introduire les *effets thermiques*. On peut le faire naïvement en écrivant la production irréversible d'entropie à l'aide du courant total J_S et des gradients de potentiel chimique globaux : on fabrique ainsi un jeu de coefficients cinétiques qui constituent le bon langage lorsqu'on contrôle les μ_i . On peut aussi extraire de J_S la partie convective (due au transport d'entropie partielle par les courants J_i). Le solde est un courant de *conduction thermique* et la dissipation ne fait intervenir que la partie non thermique de $\text{grad}\mu_i$: c'est le bon langage quand on contrôle les concentrations. Il est facile d'établir un dictionnaire entre les deux matrices de mobilité et de vérifier dans chaque cas la conservation globale de la chaleur. Un cas d'école est la *diffusion thermique* : un gradient de température entraîne les solutés (effet Soret, base d'une méthode de séparation isotopique). Inversement la diffusion

due à un gradient de concentration provoque un courant de chaleur (effet Dufour). Les *effets thermoélectriques* constituent un exemple encore plus familier (dans lesquels la fem est liée au potentiel chimique *global*). Un gradient thermique crée une fem (effet Seebeck). Un courant électrique crée un dégagement de chaleur (effet Peltier). Enfin un courant électrique dans un gradient thermique crée un dégagement de chaleur (effet Thomson, un peu plus subtil).

Une analyse semblable s'applique au couplage entre courants de diffusion et courant électrique. Un excédent de force sur les particules d'une suspension (gravité ou force centrifuge) provoque une *sédimentation*, toujours mal comprise pour des suspensions concentrées ! En présence d'un champ électrique il apparaît un effet croisé : c'est l'*électrophorèse*, curieusement mal connue des physiciens. Comme toujours cet entraînement de la suspension par le courant électrique implique l'effet inverse, un *potentiel de sédimentation*. Les mêmes effets sont présents lors d'un écoulement dans un milieu poreux (le milieu peut être vu comme une suspension « gelée »). On parle alors de *courant et de potentiel d'électrofiltration*, familiers dans les milieux biologiques. De nouveau ces phénomènes sont dûs aux doubles couches de charge qui apparaissent à l'interface entre les grains et l'électrolyte.

Un développement plus récent et plus spéculatif concerne le *couplage entre convection et sédimentation*. Pour éviter les divergences à grande échelle dans une suspension, il est impératif de séparer d'emblée la convection locale du centre de masse (contrôlée par une viscosité effective) et le mouvement relatif de sédimentation (contrôlé par un coefficient de traînée). Il doit exister des termes croisés décrivant la sédimentation induite par un cisaillement de vitesse. Une description très grossière de cet effet explique les résultats formels obtenus récemment par P. Mazur et ses collaborateurs. Mais une formulation rigoureuse tenant compte de tous les problèmes de repère reste à faire.

IV. COMPORTEMENT LOIN DE L'ÉQUILIBRE

Un système pompé peut évoluer vers un *état stationnaire*, point fixe stable des équations de mouvement. Lorsque l'on varie les paramètres de contrôle, ces points fixes naissent ou meurent au gré de *bifurcations* bien codifiées. Les exemples abondent, par exemple la dynamo unipolaire au delà de son seuil d'accrochage. Une autre possibilité est l'apparition de *cycles limites* (oscillations d'amplitude stationnaire) — par exemple dans l'oscillateur de van der Pol (ces cycles limites émergent à partir d'un foyer par une bifurcation « de Hopf »). Plus généralement des bifurcations successives peuvent conduire à un comportement chaotique. Au total la physique *déterministe* de ces systèmes non linéaires est très riche : c'est un champ en soi, aujourd'hui très exploré.

En revanche, les problèmes d'agitation thermique et de fluctuations sont souvent négligés : c'est à eux que cette section s'adresse.

a) *Pilotage des fluctuations par les valeurs moyennes*

On sait étudier les fluctuations près d'un point fixe stable, en amplitude et en polarisation (mesure de l'anisotropie). Dans le cas d'un foyer les fluctuations « tournent » autour du point fixe : la distribution stationnaire correspond à un courant non nul. On peut calculer la *mémoire de phase* de ce foyer, c'est-à-dire le temps de vie moyen d'une anisotropie excédentaire. En général cette relaxation de phase est comparable à celle de l'amplitude (elle existe même si le bruit est isotrope). Pour un foyer le « temps de cohérence » ne crée pas d'échelle nouvelle.

La situation est différente près d'un cycle limite d'amplitude finie (très supérieure aux fluctuations). La relaxation radiale est rapide, contrôlée par l'exposant de Lyapounov. La phase, en revanche, diffuse lentement le long du cycle du fait du bruit. Le *temps de cohérence* τ correspond à une incertitude temporelle de l'ordre de la période. On sait calculer cette diffusivité de phase et l'on constate que τ est grand, croissant comme le carré de l'amplitude du cycle (résultat prévisible dans un régime diffusif). Si le cycle disparaît par bifurcation de Hopf, on retrouve le résultat obtenu pour un foyer.

Loin d'un point fixe les fluctuations sont pilotées par la valeur moyenne ; les équations sont intégrables en une dimension. Si l'on démarre près d'un point fixe instable les fluctuations commencent par croître, puis finalement relaxent vers leur valeur stationnaire. Dans la région transitoire la source de bruit devient négligeable : il subsiste seulement une *amplification déterministe* du bruit initial. Cette remarque est importante car elle permet de construire la distribution de probabilité complète (qui n'est plus gaussienne), et donc de raccorder les solutions simples obtenues près des points fixes de départ et d'arrivée. Malheureusement cette analyse se généralise mal au cas multidimensionnel.

b) *Etats métastables, passage d'une barrière de potentiel*

Soit $f(x)$ la distribution de probabilité d'une variable unique, régie par une équation de Fokker-Planck qui fait intervenir la loi déterministe $\phi(x)$ et la diffusivité $D(x)$. Le système possède deux points fixes stables x_1 et x_2 , séparés par un point fixe instable x_m — la « barrière ». On construit facilement la distribution *stationnaire* de courant nulle (elle n'est gaussienne que près de x_1 , x_2) et l'on en déduit le rapport des probabilités de présence près de 1 ou 2. Le « *palier de Maxwell* » correspond à des probabilités égales. Ce n'est pas la seule définition possible : pour un système continu on peut aussi étudier le mouvement d'une paroi entre deux domaines, le palier correspond à une paroi

immobile (comme dans la lampe fer-hydrogène). Noter que ces définitions ne font aucune référence à l'équilibre thermodynamique.

Le problème intéressant est la *cinétique de passage* : si le système est lâché en 1, combien de temps faut-il pour passer en 2 ? De manière équivalente on pose $f_2 = 0$ (la probabilité est « extraite » au point x_2) ; quel est le courant J dans l'état stationnaire ? L'intégration de l'équation de Fokker-Planck est facile et fournit le temps moyen τ_{12} de passage de 1 vers 2. Ce temps contient un facteur exponentiel traduisant l'*activation* pour atteindre le sommet de la barrière (loi d'Arrhénius qui ici n'a rien à voir avec l'équilibre thermique), et un préfacteur qui dépend de la relaxation γ et de la diffusion. Le calcul est valable si $\gamma\tau_{12} \gg 1$, c'est-à-dire pour une barrière *élevée* [l'extraction ne doit pas modifier notablement la probabilité $f(x)$].

La généralisation au cas multidimensionnel n'est pas triviale, sauf en cas de *microréversibilité*. On sait alors construire la distribution stationnaire et la cinétique est de fait unidimensionnelle le long du chemin de plus grande pente.

c) Particule brownienne dans un champ de potentiel statique

Une particule brownienne se déplace en une dimension dans un potentiel statique $V(x)$ présentant deux minima séparés par une barrière. L'équation de mouvement est du *second* ordre en x et donc un peu différente du cas précédent. Il reste que les problèmes sont très reliés : on peut dégager des limites simples. Le problème a trois temps caractéristiques (i) la période d'oscillation dans les puits, ω^{-1} , (ii) le temps de relaxation γ^{-1} , (iii) le temps de passage τ par dessus la barrière. Pour une barrière élevée τ est le plus long. Le régime *suramorti* de Smoluchowski correspond à $\omega \ll \gamma$: on retombe exactement sur le problème étudié au paragraphe précédent.

Le cas intéressant est le régime *sous amorti*, $\gamma \ll \omega$. Il apparaît alors un nouveau paramètre, l'énergie moyenne δ perdue en une oscillation aux énergies proches du sommet de la barrière. Si $\delta \gg T$, la particule est piégée dans le puits où elle pénètre. Le courant d'un puits à l'autre se déduit de la distribution d'équilibre de Boltzmann (il suffit de compter les particules qui vont de gauche à droite). On obtient ainsi la *vitesse absolue* de Eyring, valable dans une plage bien définie. Si à l'inverse $\delta \ll T$, une particule au sommet se répartit entre les deux puits. C'est le régime des *très faibles frottements* étudié par Kramers en 1940 pour un puits unique, et généralisé par la suite.

Au total le problème a deux paramètres, les rapports V/T et γ/ω . On sait interpoler entre régimes de Smoluchowski et de Eyring [pour cela on résout l'équation de Fokker-Planck généralisée pour la probabilité $f(x,u)$]. L'interpolation Eyring-Kramers est plus hasardeuse et dépend du modèle. La généralisation aux puits peu profonds (pour lesquels $\omega\tau$ est d'ordre 1) est très délicate.

d) *Décomposition spinodale*

On part d'un point fixe instable, ou de son voisinage immédiat. On veut savoir comment les fluctuations démarrent l'évolution et comment la probabilité se partage entre les deux vallées adjacentes. Le vrai problème, bien sûr, est celui d'un milieu continu où la séparation se traduit par une morphologie de domaines complexe, d'échelle croissante. Mais on apprend déjà beaucoup du problème très simple à une seule variable, décrit par une équation de Fokker-Planck pour la probabilité $f(x)$.

La solution, due à Suzuki, s'appuie sur des approximations différentes pour chaque région, que l'on raccorde les unes aux autres. Près du point fixe instable la relaxation est linéaire : la distribution transitoire est une gaussienne dont la largeur σ augmente avec le temps. Cette croissance est d'abord due au bruit, puis très vite σ croît exponentiellement de son propre chef : on est entré dans le régime *déterministe* où la génération de bruit est devenue négligeable. Il est alors facile d'incorporer la non linéarité dans l'évolution de la fonction de distribution et de décrire sa déformation. On suit le chemin inverse à l'autre extrémité : on raccorde la solution déterministe à la relaxation linéaire près des points fixes stables (où les fluctuations redeviennent cruciales).

Si l'on part exactement du point fixe instable la distribution se déforme et s'élargit énormément. Elle développe deux pics lorsque les fluctuations sont d'échelle macroscopique (séparation « spinodale »). Ces pics s'affinent en phase terminale. Dans la région intermédiaire $f(x,t)$ obéit à une *loi d'échelle* qui traduit l'invariance par glissement temporel le long de la trajectoire. La seule incertitude est le *coefficient de partage* entre les deux puits : l'étape gaussienne initiale étant parfaitement symétrique, il y a équipartition. La situation est différente si l'on part d'une distribution décalée par rapport au maximum, d'une petite quantité δ . La distribution bascule d'un côté ou de l'autre si $\gamma\delta^2 \gg \sigma$. L'évolution est bien sûr progressive.

Une analyse semblable s'applique au *déclenchement d'une oscillation par le bruit* au voisinage d'un foyer instable. On peut écrire une équation de Fokker-Planck pour la distribution radiale. L'amplitude moyenne croît d'abord exponentiellement, puis traverse une région déterministe et non linéaire pour rejoindre un éventuel cycle limite stable.

e) *Bruit déclenché par balayage d'une bifurcation*

On balaye maintenant la variable de contrôle (la *vitesse de balayage* λ est un nouveau paramètre du problème). Deux questions se posent, (i) le *temps de latence* pour démarrer la bifurcation, (ii) l'*amplitude des fluctuations déclenchées*, d'autant plus grande que λ est petit. Le cas le plus simple est la bifurcation nœud-col à une dimension : l'évolution déterministe est alors

décrite explicitement à l'aide de fonctions d'Airy. Plus simplement on obtient les ordres de grandeur en raccordant des solutions élémentaires bien avant et bien après la bifurcation. On montre ainsi que le temps de latence varie comme $\lambda^{-1/3}$ (un résultat essentiellement dimensionnel). Connaissant la fonction $x(t)$, on en déduit l'amplitude des fluctuations qui varie comme $\lambda^{-5/3}$ — un résultat a priori pas évident. Ce calcul n'a de sens que si les fluctuations restent faibles à l'échelle macroscopique, ce qui impose une *vitesse minimum*. Si la bifurcation est trop lente, le système « échappe » par activation au dessus de la barrière de potentiel avant la bifurcation : la physique est différente. On localise facilement cette région de transition en partant d'un côté ou de l'autre.

On peut traiter de la même manière toutes sortes de bifurcations, par exemple les bifurcations *transcritiques* (croisement de deux points fixes avec échange de stabilité). Selon la vitesse de déplacement de ces points fixes on peut ou non être piégé par le point stable. De même une *bifurcation fourche* (transition du deuxième ordre) conduit à une décomposition spinodale transitoire du type Suzuki, sauf si le balayage est trop lent. En ce cas on passe par activation au dessus de la barrière avant qu'elle ne soit effacée.

V. POTENTIELS ALÉATOIRES DANS L'ESPACE : ACCRÉTION

Le problème a été posé à l'origine par Purcell, en liaison avec les premiers stades d'accrétion des étoiles à partir de poussières interstellaires. Des particules sont soumises à un champ de force $F(x,t)$ qui se déforme continuellement. S'il dérive d'un potentiel, chaque particule tend à tomber dans le puits le plus voisin. Il faut alors comparer le temps de corrélation τ_c de ce potentiel avec le temps de relaxation τ_r pour tomber au fond du puits. Si $\tau_c \gg \tau_r$, les particules vont au fond et se regroupent chaque fois qu'un puits disparaît par bifurcation nœud-col. Lâchées au hasard elles ne peuvent que se rassembler — d'où le phénomène d'*accrétion*, très surprenant, confirmé par des simulations numériques. Si au contraire $\tau_c \ll \tau_r$, le recul est négligeable et la variation spatiale de F devrait être sans importance. On retombe sur un régime de Langevin habituel. Cet argument très simpliste n'a qu'une valeur indicative. Il se peut par exemple qu'une particule au sommet (transitoire !) d'un puits se trouve soumise à une décomposition spinodale : l'accrétion est ainsi rompue. De même une évolution trop lente peut conduire à un passage par activation d'un puits à l'autre. L'affaire est loin d'être entendue !

En une dimension et en régime suramorti, le problème est mathématiquement très simple, régi par l'équation de mouvement

$$dx/dt = \phi(x,t)$$

où ϕ est aléatoire. L'accrétion signifie que x perd la mémoire de sa valeur initiale — une propriété a priori plausible. Mais formaliser cette idée est loin

d'être évident. Une première étape consiste à étudier la stabilité linéaire de deux particules très proches l'une de l'autre. Il semble que les deux particules tendent toujours à se rapprocher, du fait du *retard* dans la réponse à la force aléatoire. Mais le calcul reste douteux (moyenner une exponentielle n'est pas évident). Le problème reste ouvert. Plus en aval se pose le problème du piégeage de deux particules éloignées : il est automatique en une dimension, mais pas en trois. Enfin le comportement dans un champ de force qui ne dérive pas d'un potentiel est complètement ouvert (par exemple des particules browniennes dans un écoulement turbulent incompressible).

Le problème a été abordé d'un point de vue très différent par Vishniac il y a une douzaine d'années, en étudiant le comportement de poussières dans l'agitation thermique acoustique d'un gaz. Le déplacement global des grains est dû à l'*intensité* acoustique et non à son amplitude (il reflète la pression de rayonnement !). Il faut donc pousser le développement au *second* ordre en fluctuations de pression. Par un calcul à l'ordre le plus bas, Vishniac montre que le *contraste de densité* des grains de poussière croît avec le temps — on peut voir ce résultat comme un début d'accrétion.

Au total le problème reste très largement ouvert, fascinant par sa simplicité et ses conclusions étonnantes.

P.N.

SÉMINAIRES

Les séminaires suivants ont été organisés en liaison étroite avec le thème du cours :

26 octobre, Claude ASLANGUL, Groupe de Physique des Solides, Université Paris VII : « Résultats récents sur le mouvement brownien en milieu désordonné ».

23 novembre, Daniel SAINT JAMES, Laboratoire de Physique Statistique, Collège de France : « Quelques mots sur les membranes biologiques ».

7 décembre, Ijo ROSENMAN, Groupe de Physique des Solides, Université Paris VII : « Mesure thermique d'effets dissipatifs dans les supraconducteurs ».

ACTIVITÉS SCIENTIFIQUES

P. NOZIÈRES anime le groupe de physique théorique de l'Institut Laue Langevin à Grenoble, auquel sont venus s'adjoindre les théoriciens de l'E.S.R.F. (Laboratoire du rayonnement synchrotron). L'ensemble comprend

une douzaine de physiciens confirmés qui effectuent des séjours de durée limitée, de un à cinq ans, et qui travaillent dans des domaines très divers. Après une période difficile liée aux sévères contraintes budgétaires imposées par la réparation du réacteur, les effectifs sont remontés, comprenant des jeunes très brillants qui constituent un groupe soudé et dynamique. Le groupe constitue un pôle d'attraction important, avec de nombreux visiteurs étrangers.

En 1993-1994 l'activité portait sur les sujets suivants :

Systèmes unidimensionnels : solutions exactes par l'Ansatz de Bethe, interactions en $1/r$ et transition métal-isolant (P. BARES, F. GEBHARDT). Déconfinement spin-charge dans deux chaînes couplées (M. FABRIZIO).

Ondes de densité de charge polaroniques : interaction électron-phonon et corrélations fortes (D. NUNEZ-REGUEIRO, P. QUEMERAIS).

Tourbillons dans les supraconducteurs lamellaires (S. SCHEIDL).

Systèmes mésoscopiques : effets de transport, influence de l'interaction coulombienne, courants persistants (M. FABRIZIO, A. GOGOLIN, S. SCHEIDL).

Diffusion résonante inélastique des rayons X : application aux corrélations de charge et de spin, règles de somme, absorption et dichroïsme (P. CARRA, M. FABRIZIO).

Films de ^4He superfluide absorbés : structure, excitations, transitions de phase (B. CLEMENTS).

Reconstruction et transition rugueuse : isomorphisme avec une chaîne quantique de spins $1/2$, simulation numérique (M. FABRIZIO).

Vésicules : topologie. Fluctuations et bifurcations (B. FOURCADE).

L'activité personnelle de P. NOZIÈRES a porté sur des thèmes très divers, souvent liés aux demandes d'expérimentateurs.

a) *Surfaces et croissance cristalline*

Un nouveau mécanisme d'instabilité des surfaces vicinales a été élaboré en collaboration avec C. DUPORT et J. VILLAIN. Ce mécanisme concerne la croissance par jet atomique, dans laquelle les atomes déposés diffusent le long des terrasses pour aller s'agréger sur les marches cristallines. Si cette accréation s'effectue de préférence sur la marche aval, les marches tendent à se mettre en paquets et la surface plane est instable. Une telle asymétrie peut être due au piégeage différent des adatoms sur les marches montantes ou descendantes (effet « Schwoebel », en général stabilisant). Pour une couche épitaxiée avec désaccord de maille, elle peut résulter aussi de l'interaction élastique entre l'adatome et les marches. Du fait de l'effort tangentiel cette interaction varie en $1/d$ et entraîne l'adatome dans une direction bien déterminée. On

peut pousser le calcul jusqu'au bout et comparer les différents facteurs en compétition. L'effet est faible, mais significatif.

Dans un tout autre ordre d'idées, les expériences récentes de S. BALIBAR, C. GUTHMANN et E. ROLLEY concernant la propagation d'ondes capillaires longitudinales ou transverses sur une surface vicinale ont souligné l'importance d'une adsorption de l'isotope ^3He sur la surface. Il devient alors essentiel de bien comprendre la thermodynamique de cette adsorption sur les marches cristallines — ce qui a été fait.

b) *Liquides de Fermi fortement corrélés*

L'an dernier l'étude d'un état d'impureté résonnant couplé à la bande de conduction avait montré la possibilité d'écarts au liquide de Fermi canonique. Ces singularités proviennent toujours d'une « catastrophe infrarouge ». Il est donc important d'en bien comprendre les limitations (surtout aujourd'hui où la supraconductivité à haute température encourage les généralisations hâtives et injustifiées). L'une de ces complications est le *recul du diffuseur*. Ce recul peut se traiter *exactement* par une généralisation simple du calcul standard des singularités de seuil. Le diffuseur transitoire est libre de se déplacer, et le propagateur correspondant est une somme sur les chemins possibles $R(t)$. Pour un chemin donné, l'exponentiation reste valable : la bulle élémentaire est contrôlée par le comportement asymptotique de la fonction de Green $G(r'-r, t'-t)$. On montre ainsi que la catastrophe infrarouge persiste quelle que soit la dimension si le diffuseur est localisé. En revanche elle disparaît pour une dimension > 1 si le diffuseur va à l'infini. Le cas $d = 1$ est spécial : la singularité reste, avec un exposant réduit de moitié. Ce résultat jette un doute sérieux sur certains développements théoriques récents.

Une autre complication est la présence d'une concentration finie de diffuseurs : une impureté peut guérir les dégâts créés par une autre. Pour l'instant, le problème reste ouvert, avec quelques modèles très naïfs et peu convaincants. A terme, c'est tout le problème de la *localisation* des particules lourdes qui est posé. Son existence en couplage fort pour une particule ne fait pas de doute : survit-elle à une densité finie ? La question est d'une grande importance fondamentale : elle contrôle toute la physique des fermions lourds.

Un autre point à l'étude est la transition métal-isolant de Mott dans une bande de Hubbard répulsive demi remplie : son origine est toujours incertaine. Il est instructif de l'étudier en fonction de l'aimantation. Lorsque les spins minoritaires sont peu nombreux, le gap est dû à la formation d'un état lié entre sites vides et doublement occupés. Ces états liés se recouvrent lorsque l'aimantation diminue et l'on passe dans un régime coopératif où le gap est collectif. En trois dimensions il est dû à une onde de densité de spin, créant une réflexion de Bragg en bord de zone. (Le problème est isomorphe du cas attractif où l'on passe continûment d'un condensat de molécules à un

état BCS lorsque la densité augmente). Question : pourquoi le gap subsiste-t-il en 1d alors qu'il n'y a pas d'ordre à longue distance ? Le spin peut-il suivre adiabatiquement l'ordre antiferromagnétique local, préservant une réflexion de Bragg à $T = 0$? La question est à l'étude sur des modèles simplifiés.

Un autre volet, mené avec S. BRAZOVSKII et S. MATVEENKO, concerne la *séparation spin-charge* dans les systèmes unidimensionnels. Il est souvent admis qu'une excitation de spin ne produit pas de courant de charge : *c'est faux !* Tant dans le gaz idéal que dans la solution exacte de Bethe, les spinons ou magnons transportent un courant proportionnel à leur quantité de mouvement. Ce résultat exact est en contradiction avec les méthodes de « bosonisation » très à la mode aujourd'hui. Une étude plus fine montre que ce courant est dû à la *dispersion* du spectre électronique, négligée dans les formulations de type Tomonaga-Luttinger. Pour résoudre le paradoxe, il faut redéfinir soigneusement l'opérateur de courant, en tenant compte de l'entraînement des spinons par les holons.

Un dernier point, enfin, est inspiré par les belles expériences de G. DEUTSCHER sur la spectroscopie par contact à pointe de supraconducteurs. La *forme* de la caractéristique courant-tension dépend de façon critique de la transmission des porteurs à l'interface. Celle-ci à son tour est contrôlée par une éventuelle barrière de potentiel, et surtout par le *rapport des masses* dans les deux matériaux. Dans les composés « à fermions lourds », on constate que ce rapport est voisin de 1, alors que la chaleur spécifique donne un rapport très supérieur. Pour élucider ce mystère il faut revenir à la définition des quasiparticules. Leur masse effective « thermodynamique » est due en partie à la *non localité* de la self énergie, en partie à son *retard temporel*. Lors de la transmission à un interface abrupt, seul le premier mécanisme intervient — on rend compte ainsi des données expérimentales.

c) *Liquides quantiques*

Un travail est en cours sur la diffusion des neutrons par les solutions ^3He - ^4He , tenant compte de tous les phénomènes d'interférence. Par ailleurs, un certain nombre de réflexions sur la condensation de Bose-Einstein ont été mises au clair à l'occasion d'un colloque, en particulier l'importance de *l'échange* pour assurer la cohérence interne du condensat (état pur et non mélange).

PUBLICATIONS

- 1) P. NOZIÈRES. Some comments on Bose Einstein condensation. Proceedings of the Trento Conference on Bose Einstein Condensation, June 1993.
- 2) P. NOZIÈRES. The Grinfeld instability of stressed crystals. Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Spatio-Temporal Patterns in Nonequilibrium Complex Systems, Santa Fé, N.M., April 1993.
- 3) S. BRAZOVSKII, S. MATVEENKO, P. NOZIÈRES. Spin excitations carry charge currents : one dimensional Hubbard model. *Journal de Physique I*, **4**, 571, (1994).
- 4) G. DEUTSCHER, P. NOZIÈRES. Cancellation of quasiparticle mass enhancement in the conductance of point contacts : soumis à *Physical Review*.
- 5) C. DUPORT, P. NOZIÈRES, J. VILLAIN. New instability in molecular beam epitaxy : soumis à *Physical Review Letters*.

CONFÉRENCES DONNÉES PAR P. NOZIÈRES

Trieste, 9 au 11 mai 1994 : « Spring College in Condensed Matter », on Quantum Phases. Huit heures de cours sur « *Infrared singularities : X-ray edge, Kondo effect, heavy particles, etc.* ».