

UNE EQUATION CINETIQUE POUR LES GAZ QUANTIQUES

G.TASTEVIN, P.J. NACHER ET F.LALOE (*)

Laboratoire de Physique de l'ENS, 24 rue Lhomond, F 75005 Paris

Résumé : Ce travail sur l'étude de la dynamique hors d'équilibre des gaz quantiques s'appuie sur la définition et l'utilisation de la transformée de Wigner "libre", introduite dans un article précédent. Son but général est de tenir compte de façon précise des effets des collisions binaires, y compris les corrélations entre particules qu'elles introduisent à courtes distances (corrélations qui sont ignorées dans la théorie habituelle de Boltzmann); le point de départ est une étude exacte des effets d'une collision sur cette transformée libre, valable même durant l'interaction entre particules. Nous écrivons pour cette transformée libre une équation cinétique qui inclut les effets de retard et de réfraction dans les collisions, et constitue ainsi une généralisation de l'équation de Boltzmann.

Nous montrons ensuite comment est satisfaite automatiquement dans ce formalisme la conservation des grandeurs hydrodynamiques: densité de particules, de quantité de mouvement et d'énergie. L'expression du tenseur des pressions fait apparaître des termes dépendant de la densité qui seront à l'origine de la seconde correction du viriel. La température du gaz est définie à partir de l'énergie cinétique des particules lorsqu'elles sont éloignées. On discute enfin les liens de cette théorie, de nature quantique, avec la théorie classique d'Enskog des gaz denses, ou des théories du type champ moyen comme celle de l'équation cinétique de Landau.

Abstract: This article is the second of a series where we propose a theory of the dynamics of quantum gases with a precise treatment of the short range two body correlations. For this purpose, we use a variant of the Wigner transform, the "free transform", which has a useful property in this context: if, before collision, two particles are uncorrelated, the incoming part of the free Wigner transform remains always exactly factorized. Therefore, instead of assuming a factorization of the two particle distribution, it is less restrictive to make a similar assumption on the free transform. Time symmetry is broken when the correlations of the outgoing part of the free transform are ignored; this approximation, which is well in the spirit of Boltzmann, amounts to considering successive collisions as independent processes (the correlations present in the outgoing part could play a role if the same particles rapidly collided again, an unlikely event in dilute gases). Therefore, the succession of collisions is not treated exactly, but each collision is, even during interaction.

One then obtains a closed set of equations which leads directly to a kinetic equation for the free distribution f . The equation includes retardation and quantum refraction effects, and provides a generalization of the Boltzmann equation.

The reconstruction of the two particle distribution function f_{II} from f reintroduces the effects of short range correlations and, more generally, gives the values of all one particle and two particle physical observables. The price to pay for not using the usual one particle distribution is that the relation between the local physical quantities (density of particles, energy density, etc.) becomes more complicated than in the usual theory, and includes terms which are non linear in f . We nevertheless show how this formalism automatically satisfies the local conservation of all hydrodynamic quantities: particle, momentum and energy densities. The pressure tensor includes quadratic terms which correspond to second virial corrections. The temperature of the gas is defined from the kinetic energy of the particles when they are far apart from each other. We finally briefly discuss the connections of this formalism with the classical Enskog theory, or mean field type theories such as the Landau theory (in particular, we note the presence of recoil effects in the "molecular field").

(*) Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'E.N.S, laboratoire associé au CNRS n°18.

INTRODUCTION

Dans un article précédent [1] (désigné par A par commodité), nous avons introduit une variante de la transformée de Wigner, la transformée de Wigner “libre”, qui efface les corrélations à courte distance entre les particules (un peu comme si elles étaient libérées des effets de leur interaction mutuelle). Nous avons ensuite étudié de façon exacte l’évolution de cette transformée dans une collision binaire. Dans l’équation ainsi obtenue apparaissent, en plus des termes habituels de collision, des termes nouveaux qui sont de deux sortes: les termes de retard au cours de chaque collision, et les termes de réfraction.

La motivation principale pour introduire cette transformée libre est qu’elle est bien adaptée à une hypothèse de chaos moléculaire, similaire à celle de Boltzmann (“Stossansatz”), mais cependant différente puisqu’on prendra en compte les effets des corrélations à courte distance que crée pendant chaque collision le potentiel d’interaction. Nous supposons que les particules qui sont en train de s’approcher l’une de l’autre, mais sont encore à une distance grande devant la portée du potentiel, sont incorrélées. Mathématiquement, cela se traduira par une factorisation $f \times f$ de la partie entrante de la transformée de Wigner libre. Les propriétés de cette transformée font alors que la factorisation subsiste exactement, même lorsque les particules sont en train d’interagir (ce qui serait évidemment faux pour la véritable fonction de distribution à deux particules). Cependant, au cours de la collision, la partie entrante disparaît progressivement au profit d’une partie sortante qui, elle, n’a aucune raison d’être factorisée. C’est seulement à ce stade qu’intervient notre hypothèse de chaos moléculaire qui, comme celle de Boltzmann, à la fois brise la symétrie de renversement du temps et permet d’obtenir un système fermé d’équations: nous ignorerons simplement les corrélations présentes dans cette partie sortante. Elles concernent en effet des particules en train de s’éloigner qui, dans un gaz dilué, doivent subir un nombre moyen très élevé de collisions avant d’interagir à nouveau. Si donc l’on néglige totalement les corrélations entre collisions successives, on peut extraire par intégration (trace partielle) de la partie sortante une fonction de distribution à une particule f qui sert à construire la partie entrante non-corrélée $f \times f$ de la collision suivante.

Ainsi suffit-il d’appliquer directement les résultats de l’article A pour construire une équation cinétique pour une distribution à une particule f associée à la transformée de Wigner libre (rappelez que f n’est pas la distribution habituelle f_I à une particule). L’équation cinétique obtenue de cette façon comprend, comme nous le verrons, des termes supplémentaires par rapport à l’équation de Boltzmann. Ces termes sont introduits par les effets de retard et de réfraction: les collisions ne sont pas traitées comme des événements ponctuels dans le temps ou l’espace.

La seconde étape est en quelque sorte de revenir à la véritable fonction de distribution f_I , fonction à partir de laquelle doivent être calculées les grandeurs hydrodynamiques du système, et qui dépend des valeurs de la fonction de distribution f_{II} à courte comme à grande distance. Si l’on préfère, il s’agit d’évaluer la correction $f_I - f$ en fonction de f . En pratique, plutôt que de calculer cette correction elle-même, nous calculerons directement les modifications qu’elle introduit dans la valeur des quantités physiques qui sont utiles pour la suite, à savoir les grandeurs hydrodynamiques. Ainsi, l’expression de grandeurs telles que densité locale de particules, de quantité de mouvement ou d’énergie, devient elle plus compliquée que l’expression habituelle de Boltzmann; un tel résultat n’est pas surprenant puisque l’interprétation physique de la fonction f qui apparaît dans l’équation cinétique n’est pas la même.

Alors apparaît une condition cruciale qui doit être satisfaite avant d’aller plus loin: pour qu’une théorie de ce type soit cohérente et permette la construction d’une hydrodynamique réaliste, il est essentiel que soient respectées des lois de conservation locale pour les cinq grandeurs fondamentales mentionnées ci-dessus (densité de particules etc.). Par exemple, Kadanoff et Baym [2] insistent bien sur la nécessité de vérifier lors de toute approximation (Hartree-Fock par exemple) qu’elle

entre bien dans le cadre des “conserving approximations”, sous peine de se heurter à des difficultés sérieuses. Dans notre cas, nous verrons que les deux modifications essentielles par rapport à la théorie de Boltzmann- équation cinétique et interprétation différentes pour f - se combinent pour satisfaire automatiquement toutes les lois de conservation nécessaires.

Des expressions généralisées du tenseur des pressions seront obtenues, expressions qui tiennent compte de la contribution des particules qui sont en cours de collision. Pour la température, on proposera de la définir à partir de l'énergie cinétique des particules lorsqu'elles sont éloignées; en pratique, cela revient tout simplement à une définition qui est très proche de celle de la théorie de Boltzmann (si l'on oublie la réinterprétation de la fonction f). Enfin, dans l'équation cinétique elle-même apparaissent plusieurs termes nouveaux, dont un terme du type “champ moléculaire” obtenu ici, non par une théorie de champ moyen, mais par une étude microscopique détaillée des processus d'interaction binaire; nous discuterons dans la conclusion les différences entre le terme ainsi obtenu et un terme classique de champ moyen.

Ces résultats seront essentiels pour l'article suivant (article C) où nous construirons effectivement les équations de l'hydrodynamique à partir de l'équation cinétique du présent travail. Ainsi pourrons nous retrouver de façon indépendante des résultats déjà connus comme la seconde correction du viriel à la pression ou à la capacité calorifique du gaz, tout en leur ajoutant une interprétation physique plus détaillée (rôles des collisions latérales ou de la diffusion vers l'avant, effets de retard par ex.). C'est, bien sûr, un test important pour la validité de notre approche, puisqu'on vérifie ainsi qu'elle rend bien compte de tous les effets des collisions binaires, y compris les corrélations à courte distance qu'elles introduisent. On peut également appliquer la théorie à des situations hors d'équilibre, ce qui évidemment est son objet principal.

Si dans tout ce travail le but est d'étudier les gaz modérément denses, il faut garder à l'esprit que seules sont prises en compte les collisions à deux corps, de sorte que les systèmes véritablement denses sont évidemment exclus. De plus, les états liés (formation de molécules) sont ignorés; pour les inclure, il faudrait introduire une (ou plusieurs) fonction de distribution qui les décrirait, et des équations d'évolution où apparaîtraient des termes de couplage avec f (taux de formation et de destruction des molécules). C'est là une généralisation classique qui sort du cadre du présent travail. Nous considérons également dans ces articles que les collisions successives sont des phénomènes physiques totalement incorrélés; c'est là encore une approximation qui nous limite aux systèmes dilués, éliminant par exemple tous les phénomènes de “cage” ou ceux où l'environnement d'une particule manifeste un comportement hydrodynamique à l'échelle microscopique (“backflow”, “long time tail” pour la fonction de corrélation de la vitesse [3]). Rappelons enfin que spin et statistique sont pour le moment également laissés de côté; ils introduisent des effets physiques intéressants (ondes de spin, etc.) qui seront étudiés dans un article ultérieur.

1. CALCUL DE LA PROBABILITE MANQUANTE

Avant d'écrire l'équation cinétique qui servira de base à tout notre travail, il est utile de revenir à un examen plus détaillé des propriétés de la transformée de Wigner libre, en particulier de la façon dont on passe de cette transformée aux valeurs moyennes locales de grandeurs telles que densité de particules, d'énergie, etc. En d'autres termes, il s'agit de préciser le lien entre f , qui est issu de la transformée libre, et la véritable fonction de distribution f_I .

Dans ce paragraphe nous calculons l'intégrale dans tout l'espace des phases de la transformée libre. La différence à 1 de notre résultat donnera ainsi l'expression de la “probabilité manquante” dans la transformée libre (ou “probabilité supplémentaire”, suivant le signe de la correction). C'est elle qui nous permettra, à partir du §3, de déterminer les expressions des grandeurs hydrodynamiques en fonction de f .

Nous partons de l'équation (20) de A:

$$\begin{aligned} \rho_W^L(\mathbf{R}, \mathbf{r}, \mathbf{P}, \mathbf{p}) = & (2\pi)^{-3} \int d^3\kappa \int d^3k_1 \int d^3k_2 \int d^3r' e^{i\cdot\mathbf{r}} e^{i(\mathbf{k}_2-\mathbf{k}_1)\cdot\mathbf{r}'} \\ & \left[Y^{(+)}(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}) S(\mathbf{k}_+, \mathbf{k}_1) S^*(\mathbf{k}_-, \mathbf{k}_2) + Y^{(-)}(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}) \delta(\mathbf{k}_+ - \mathbf{k}_1) \delta(\mathbf{k}_- - \mathbf{k}_2) \right] \\ & \times \rho_{WL}^{(+)}(\mathbf{R}, \mathbf{r}', \mathbf{P}, \hbar \frac{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2}{2}) \end{aligned} \quad (1)$$

où les éléments de matrice S sont donnés par l'égalité (33) de A. Nous désirons calculer la somme sur d^3r et d^3p de cette expression. Le calcul est semblable à ceux de A, mais le fait que l'on somme sur tout l'espace des phases simplifie les choses; si l'on prend un axe Oz parallèle à \mathbf{p} , on peut par exemple immédiatement effectuer les sommations sur x et y qui donnent (ici exactement puisqu'il n'est pas nécessaire d'effectuer la substitution 35 de A) des fonctions delta des composantes transversales de \cdot . La sommation sur z introduit alors les intégrales:

$$\int dz Y^{(+,-)}(z) e^{i\kappa z} = \mp \frac{i}{\kappa \pm i\epsilon} = \pi \delta(\kappa) \pm i \mathcal{P}\left(\frac{1}{\kappa}\right) \quad (2)$$

(où \mathcal{P} désigne une partie principale) et l'intégrale de ρ_W^L dans tout l'espace des phases prend la forme:

$$\begin{aligned} & (2\pi)^{-1} \int d\kappa \int d^3p \int d^3k_1 \int d^3k_2 \int d^3r' e^{i(\mathbf{k}_2-\mathbf{k}_1)\cdot\mathbf{r}'} \\ & \left\{ \left[\pi\delta(\kappa) - i\mathcal{P}\left(\frac{1}{\kappa}\right) \right] \delta(k_+\hat{p} - \mathbf{k}_1) \delta(k_-\hat{p} - \mathbf{k}_2) + \left[\pi\delta(\kappa) + i\mathcal{P}\left(\frac{1}{\kappa}\right) \right] S(k_+\hat{p}, \mathbf{k}_1) S^*(k_-\hat{p}, \mathbf{k}_2) \right\} \\ & \times \rho_{WL}^{(+)}(\mathbf{R}, \mathbf{r}', \mathbf{P}, \hbar \frac{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2}{2}) \end{aligned} \quad (3)$$

La contribution des termes en $\delta(\kappa)$ est immédiate à calculer; en effet, elle contient la relation d'unitarité de la matrice S :

$$\int d^3p S\left(\frac{\mathbf{p}}{\hbar}, \mathbf{k}_1\right) S^*\left(\frac{\mathbf{p}}{\hbar}, \mathbf{k}_2\right) = \hbar^3 \delta(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \quad (4)$$

(ou une relation semblable où les S sont remplacés par des fonctions delta); les deux termes sont donc égaux et leur somme vaut:

$$\hbar^3 \int d^3k \int d^3r' \rho_{WL}^{(+)}(\mathbf{R}, \mathbf{r}', \mathbf{P}, \hbar\mathbf{k}) \quad (5)$$

qui, sommée sur \mathbf{R} et \mathbf{P} , donne la norme de la transformée libre entrante. Mais cette dernière a la même norme que la véritable transformée de Wigner (c'est à dire 1), comme on peut s'en assurer de deux façons: la première est de remarquer que son évolution temporelle conserve la norme (relation 8-a de A) et que, longtemps avant collision, elle coïncide avec la véritable transformée de Wigner, qui est elle même normée (si l'opérateur densité est de trace unité); la seconde est d'utiliser le fait que transformée entrante et transformée de Wigner sont issues de deux opérateurs qui se déduisent l'un de l'autre par une opération unitaire (relation 7-c de A) conservant la trace et donc la norme.

Ce sont donc les termes en partie principale ("transitions virtuelles") qui sont à l'origine de la probabilité manquante. Utilisant l'expression (33) de A pour introduire les éléments de matrice de

T , nous obtenons deux termes linéaires en T (ou T^*), et un terme quadratique, comme dans le §3 de l'article A. Moyennant des changements de notation pour les variables d'intégration- interversion de \hat{k} et \hat{p} pour le terme en T^* et de \hat{k}' et \hat{p} pour celui en TT^* , qui permettent de rendre égales les variables dans ρ , nous obtenons:

$$\begin{aligned} & \frac{\mu}{\hbar^2} \int d^3p \int d\kappa \mathcal{P}\left(\frac{1}{\kappa}\right) \int d^2\hat{k} \int d^3r' e^{i(k-\hat{p}-k+\hat{k})\cdot\mathbf{r}'} \\ & \left\{ k_+ T_{k_+}(\hat{p}\cdot\hat{k}) - k_- T_{k_-}^*(\hat{p}\cdot\hat{k}) + \frac{2i\pi\mu}{\hbar^2} \int d^2\hat{k}' k_+ k_- T_{k_+}(\hat{k}\cdot\hat{k}') T_{k_-}^*(\hat{p}\cdot\hat{k}') \right\} \\ & \times \rho_{WL}^{(+)}(\mathbf{R}, \mathbf{r}', \mathbf{P}, \hbar \frac{k_+\hat{k} + k_-\hat{p}}{2}) \end{aligned} \quad (6)$$

Jusqu'ici, aucune approximation n'a été faite.

Supposons maintenant comme dans A que les variations de ρ en fonction de \mathbf{r}' soient lentes et commençons par effectuer les intégrales sur x' et y' (la présence du facteur $1/\kappa$ fait qu'il est préférable de considérer à part les dépendances en z'); alors les intégrations correspondantes introduisent des fonctions delta des composantes transversales du vecteur $k_+\hat{k}$, comme en (42-a) de l'article A; pour les mêmes raisons que dans cet article, nous ne prenons en compte que la première détermination de (42-b) qui correspond à deux vecteurs \hat{k} et \hat{p} parallèles, de sorte que (6) devient:

$$\begin{aligned} & \frac{4\pi^2\mu}{\hbar^2} \int d^3p \int d\kappa \mathcal{P}\left(\frac{1}{\kappa}\right) \int dz' e^{-i\kappa z'} \left[\frac{1}{k_+^2} \right] \\ & \left\{ k_+ T_{k_+}(1) - k_- T_{k_-}^*(1) + \frac{2i\pi}{\hbar^2} \int d^2\hat{k}' k_+ k_- T_{k_+}(\hat{p}\cdot\hat{k}') T_{k_-}^*(\hat{p}\cdot\hat{k}') \right\} \rho_{WL}^{(+)}(\mathbf{R}, z'\hat{p}, \mathbf{P}, \mathbf{p}) \end{aligned} \quad (7)$$

Calculons le contenu de l'accolade pour la valeur zéro de κ ; il vient l'expression:

$$\frac{1}{k} [T_k(1) - T_k^*(1)] + \frac{2i\pi\mu}{\hbar^2} \int d^2\hat{k}' \left| T_k(\hat{p}\cdot\hat{k}') \right|^2 \quad (8-a)$$

qui est proportionnelle à (formules 46 et 52 de A):

$$-\sigma_T + \int d^2\hat{k}' \sigma_k(\hat{p}\cdot\hat{k}') = 0 \quad (8-b)$$

(théorème optique); nous avons noté:

$$k = p/\hbar \quad (8-c)$$

Le terme d'ordre zéro en κ correspond en fait à l'intégrale habituelle de Boltzmann et nous retrouvons ici un résultat bien connu: cette intégrale ne fait pas changer la probabilité totale.

Puisque l'accolade de (7) s'annule avec κ , on peut la considérer comme le produit d'une fonction régulière de $R(\kappa)$ par κ , ce qui permet d'absorber le $1/\kappa$ de la partie principale qui devient inutile et disparaît. Si maintenant l'on néglige la dépendance en z' de $\rho_{WL}^{(+)}$, l'intégration sur cette variable introduit une fonction delta de κ et l'intégration sur cette deuxième variable la valeur à l'origine $R(0)$. Cette dernière n'étant autre que la dérivée en $\kappa=0$ de la fonction entre accolades de (7), c'est donc elle qu'il faut maintenant évaluer.

Dans ce but, il est commode d'introduire les déphasages $\delta_l(k)$ par la formule:

$$T_k(\hat{p}\cdot\hat{k}') = -\frac{\hbar^2}{\pi\mu k} \sum_{l,m} e^{i\delta_l(k)} \sin \delta_l(k) Y_l^{m*}(\hat{k}') Y_l^m(\hat{p}) \quad (9-a)$$

Substituant cette expression dans l'accolade de (7) et utilisant la relation d'orthogonalité des harmoniques sphériques, on obtient pour les termes de diffusion vers l'avant une contribution proportionnelle à:

$$e^{i\delta_l(k_+)} \sin \delta_l(k_+) - e^{-i\delta_l(k_-)} \sin \delta_l(k_-) \quad (9-b)$$

et pour les termes de diffusion latérale une contribution proportionnelle à:

$$-2i e^{i[\delta_l(k_+) - \delta_l(k_-)]} \sin \delta_l(k_+) \sin \delta_l(k_-) \quad (9-c)$$

dont la somme vaut:

$$\frac{i}{2} \left[1 - e^{2i [\delta_l(k_+) - \delta_l(k_-)]} \right] \quad (10)$$

Effectuons alors un développement en κ de cette expression:

(i) à l'ordre zéro en κ , l'exponentielle des déphasages vaut 1 et on retrouve immédiatement que la fonction entre accolades est nulle si $\kappa=0$.

(ii) à l'ordre un, on remplace (10) par:

$$\kappa \delta'_l(k) \quad (11)$$

et l'on obtient pour l'expression (7) la valeur:

$$-2\pi \int d^3p \rho_{WL}^{(+)}(\mathbf{R}, \mathbf{0}, \mathbf{P}, \mathbf{p}) \times \frac{1}{k^2} \sum_l (2l + 1) \delta'_l(k) \quad (12)$$

(iii) à l'ordre deux, on trouverait de façon analogue plusieurs termes, comme par exemple:

$$-\frac{1}{2} \int d^3p \hat{p} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} \rho_{WL}^{(+)}(\dots) k^{-2} \sum_l (2l + 1) [\delta'_l(k)]^2 \quad (13)$$

c'est à dire effectivement des corrections d'ordre plus élevé en gradients de ρ , mais il faudrait également inclure d'autres termes dûs au développement de $1/k_+^2$ ou ceux dûs à la dépendance de ρ en x' et y' , calcul qui nous n'effectuerons pas ici.

Introduisons la notation:

$$\Xi(k) = \frac{2\pi}{k^2} \sum_l (2l + 1) \delta'_l(k) \quad (14-a)$$

Ξ est homogène à un volume; à la limite des basses énergies de collision:

$$\Xi(k) \sim \lambda^2 a_0 / 2\pi \quad (14-b)$$

où λ est la longueur d'onde de De Broglie et a_0 la longueur de diffusion. Supposons comme en (85) de A que, à l'instant initial, les deux particules soient incorréllées; à l'ordre le plus bas où elle est non-nulle, la probabilité manquante est donnée par une sommation de (12) sur d^3R et d^3P , avec un changement de signe (la probabilité manquante est celle qu'il faut ajouter à celle de la transformée libre pour trouver un):

$$\int d^3R \int d^3P \int d^3p \Xi(p/\hbar) f_1(\mathbf{r}_1 = \mathbf{R}, \mathbf{p}_1) f_2(\mathbf{r}_2 = \mathbf{R}, \mathbf{p}_2) \quad (15-a)$$

où \mathbf{p}_1 et \mathbf{p}_2 sont donnés par (12-a) de A et les fonctions $f_{1,2}$ caractérisent la transformée de Wigner libre entrante en \mathbf{R} à l'instant t . Dans cette expression, l'intégrale sur d^3P et d^3p peut être remplacée par une intégrale sur d^3p_1 et d^3p_2 , ou encore sur d^3p_1 et d^3q (où $\mathbf{q} = \mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2 = 2\mathbf{p}$). La probabilité manquante est ainsi l'intégrale sur tous les points \mathbf{R} de collision possibles de l'expression:

$$\int d^3p_1 \int d^3p_2 \Xi(q/2\hbar) f_1(\mathbf{r}_1 = \mathbf{R}, \mathbf{p}_1) f_2(\mathbf{r}_1 = \mathbf{R}, \mathbf{p}_2) \quad (15-b)$$

Le résultat final que nous obtenons est donc très simple: la probabilité manquante totale est la somme sur tous les points $\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1$ de l'espace des phases de la fonction:

$$\delta f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) = f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) \int d^3p_2 \Xi(q/2\hbar) f_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_2) \quad (16)$$

qui s'introduit donc naturellement comme la correction à la fonction de distribution à une particule. En valeur relative, cette correction est de l'ordre de la probabilité de présence d'une particule dans un volume microscopique Ξ (cf. 14-b); c'est donc bien une correction du type second coefficient du viriel, qui reste faible pour un système dilué. Nous négligerons dans les calculs qui suivent les corrections à (12) [comme par exemple celle écrite en (13)], qui sont d'ordre plus élevé dans un rapport de l'ordre de a_0/L , où L est une distance typique de variation de ρ . C'est donc (16) qui jouera un rôle essentiel pour la définition des grandeurs hydrodynamiques à partir de f .

Un calcul semblable peut être fait pour l'impulsion et l'énergie cinétique. Pour l'impulsion, au lieu d'intégrer simplement sur d^3P , on multiplie auparavant par \mathbf{P} , impulsion totale; pour l'énergie, par :

$$\frac{P^2}{2M} + \frac{p^2}{2\mu} = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} = \frac{P^2 + q^2}{4m} \quad (17)$$

(pour la transformée libre, cette énergie cinétique est une constante du mouvement). Ainsi, on obtient des corrections qui sont l'intégrale dans tout l'espace de:

$$\int d^3p_1 \int d^3p_2 \Xi(q/2\hbar) F f_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1) f_2(\mathbf{r}, \mathbf{p}_2) \quad (18-a)$$

où, pour la probabilité de présence:

$$F = 1 \quad (18-b)$$

pour la densité d'impulsion:

$$F = \mathbf{P} \quad (18-c)$$

et celle d'énergie:

$$F = \frac{P^2 + q^2}{4m} \quad (18-d)$$

On vérifie aisément qu'il revient au même d'intégrer (16) sur d^3p_1 après multiplication par 1, \mathbf{p}_1 ou $p_1^2/2m$ (à un facteur 2 près pour les deux derniers puisqu'il s'agit alors seulement de l'impulsion ou de l'énergie par particule).

Remarque: pour obtenir les contributions de la diffusion vers l'avant et de la diffusion latérale à Ξ , il suffit de prendre les dérivées en $\kappa = 0$ des expressions (9-b) et (9-c). On trouve ainsi, pour chaque canal l , dans le premier cas un terme proportionnel à:

$$\delta'_l \cos 2\delta_l = \delta'_l (2 \cos^2 \delta_l - 1) \quad (18-e)$$

tandis qu'il vient, pour la diffusion latérale:

$$2 \delta'_l \sin^2 \delta_l \quad (18 - f)$$

dont la somme est bien en δ'_l . Ainsi, pour des faibles valeurs du déphasage, c'est la diffusion vers l'avant qui domine; pour une résonance, c'est au contraire la diffusion latérale qui contribue seule.

2. ECRITURE DE L'EQUATION CINETIQUE

Nous avons maintenant en main l'ensemble des éléments qui nous permettent d'écrire une équation cinétique et de relier la fonction f qui y figure aux observables physiques. Comme nous ignorons dans tout ce travail les effets à trois corps, nous raisonnerons entièrement à partir de l'opérateur densité à deux particules ρ_{II} , et de sa transformée libre ρ_W^L . La fonction f sera définie comme la "trace partielle" de la transformée de Wigner libre par rapport à la particule 2:

$$f(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) = \int d^3 r_2 \int d^3 p_2 \rho_W^L(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) \quad (19 - a)$$

Comme lors de l'écriture de l'équation (85) de A, nous supposons une absence totale de corrélations dans la partie entrante, ce qui se traduit par la factorisation:

$$\rho_{WL}^{(+)}(\mathbf{R}, \mathbf{r}, \mathbf{P}, \mathbf{p}) = f_+(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) \times f_+(\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2) \quad (19 - b)$$

où nous avons de plus considéré, comme nous le ferons toujours à partir de maintenant, que les deux particules sont décrites par la même fonction de distribution f_+ . La "fermeture" du système d'équations sera assurée en choisissant une forme pour la fonction f_+ , ce choix devant refléter le mieux possible le fait que, même dans la région du potentiel, la partie entrante de la transformée libre se propage sans aucune influence par des interactions; nous poserons en fait tout simplement qu'elle est égale à f , puisque la transformée libre a effectivement cette propriété (sauf dans le plan où position et impulsion relatives sont perpendiculaires). Cette hypothèse de base une fois faite, il ne nous reste plus qu'à porter la simplification correspondante dans (86), que de plus nous intégrons sur $d^3 p_2$, et à nous servir de l'expression ainsi obtenue comme second membre de l'équation cinétique. Comme nous l'avons déjà dit dans l'introduction, nous ignorons ainsi les corrélations introduites par les interactions dans la partie sortante de la transformée libre; elles concernent en effet des particules en train de s'éloigner, qui ont une chance élevée de perdre leurs corrélations avant de se rencontrer à nouveau; on utilise donc la partie décorrélée de la transformée sortante comme source pour la partie entrante de la collision suivante. C'est une façon "modérée" d'introduire une hypothèse de chaos moléculaire puisque, comme la factorisation artificiellement introduite ne porte que sur la transformée libre, elle n'est pas incompatible avec un traitement exact des corrélations binaires.

Avec les notations classiques, déjà utilisées dans [4], nous avons:

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{p}_1 = \mathbf{p} = (\mathbf{P} + \mathbf{q})/2 \\ \mathbf{p}_2 = \mathbf{p} - \mathbf{q} = (\mathbf{P} - \mathbf{q})/2 \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathbf{p}'_1 = (\mathbf{P} + \mathbf{q}')/2 = \mathbf{p} - \frac{\mathbf{q}}{2} + \frac{\mathbf{q}'}{2} \\ \mathbf{p}'_2 = (\mathbf{P} - \mathbf{q}')/2 = \mathbf{p} - \frac{\mathbf{q}}{2} - \frac{\mathbf{q}'}{2} \end{array} \right. \quad (20 - a)$$

Pour nous conformer à l'habitude, c'est à partir de maintenant l'impulsion courante de la particule qui est notée \mathbf{p} , et non plus celle de la particule relative qui garde la seule notation $\mathbf{q}/2$, et:

$$\mathbf{q} = q \hat{\mathbf{q}} \quad \mathbf{q}' = q \hat{\mathbf{q}}' \quad \hat{\mathbf{q}} \cdot \hat{\mathbf{q}}' = \cos \theta \quad k = q/2\hbar \quad (20 - b)$$

θ est l'angle de collision; comme la masse μ de la particule relative est la moitié de la masse m de chaque particule, la vitesse relative est:

$$v = \frac{q}{2\mu} = \frac{q}{m} \quad (20 - c)$$

Nous reprenons également les définitions de A:

$$\xi_F(k) = \frac{4\pi^3\mu}{\hbar^2} \frac{d}{dk} \text{Re} \left\{ \frac{T_k(1)}{k} \right\} \quad (21 - a)$$

$$\Delta_F(k) = \frac{8\pi^3\mu}{\hbar k} \text{Re} \{T_k(1)\} \quad (21 - b)$$

$$\xi_k(\theta) = \frac{4\pi^4\mu^2}{\hbar^4} \left[i T_k(\cos \theta) \frac{d}{dk} T_k^*(\cos \theta) + c.c. \right] \quad (21 - c)$$

$$\Delta_k(\theta) = \frac{4\pi^4\mu^2}{\hbar^4 k} [i T_k(\cos \theta) T_k^*(\cos \theta) + c.c.] \quad (21 - d)$$

(rappelons que T' indique une dérivation par rapport à $\cos \theta$) ainsi que la notation classique:

$$\sigma_k(\theta) = \frac{16\pi^4\mu^2}{\hbar^4} |T_k(\cos \theta)|^2 \quad (21 - e)$$

Nous écrivons donc l'équation cinétique sous la forme:

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} \right] f(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1; t) = I_B[f(1)] + K_{coll.}[f(1)] + \delta I_B[f(1)] + \delta K_{coll.}[f(1)] \quad (22)$$

où I_B est l'intégrale de collision de Boltzmann:

$$I_B[f(1)] = \frac{1}{m} \int d^3q \int d^2\hat{q}' q \sigma_k(\theta) [f(1') f(2') - f(1) f(2)] \quad (23 - a)$$

à laquelle s'ajoutent les termes d'interaction suivants:

$$K_{coll.}[f(1)] = G_{coll.}^\xi[f(1)] + G_{coll.}^\Delta[f(1)] \quad (23 - b)$$

avec:

$$G_{coll.}^\xi = \frac{1}{m} \int d^3q \left\{ -\xi_F(k) \mathbf{q} \cdot [f(2) \nabla_{\mathbf{r}} f(1) - f(1) \nabla_{\mathbf{r}} f(2)] \right. \\ \left. + \int d^2\hat{q}' \xi_k(\theta) \mathbf{q}' \cdot [f(2') \nabla_{\mathbf{r}} f(1') - f(1') \nabla_{\mathbf{r}} f(2')] \right\} \quad (23 - c)$$

et:

$$G_{coll.}^\Delta[f(1)] = \frac{1}{m} \int d^3q \left\{ q \Delta_F(k) [\nabla_{\mathbf{p}}^\perp f(1) \cdot \nabla_{\mathbf{r}}^\perp f(2) - f(1) \nabla_{\mathbf{p}}^\perp \cdot \nabla_{\mathbf{r}}^\perp f(2)] \right. \\ \left. + \int d^2\hat{q}' q \Delta_k(\theta) \left[[\hat{q}' - (\hat{q} \cdot \hat{q}') \hat{q}] \cdot \nabla_{\mathbf{r}} [f(1') f(2')] \right. \right. \\ \left. \left. + [\hat{q} - (\hat{q} \cdot \hat{q}') \hat{q}] \cdot [f(2') \nabla_{\mathbf{r}} f(1') - f(1') \nabla_{\mathbf{r}} f(2')] \right] \right\} \quad (23 - d)$$

Si les termes I_B et $K_{coll.}$ sont effectivement issus du report de (19) dans l'équation (86) de A, et de son intégration sur $d^3 p_2$, les termes supplémentaires δI_B et $\delta K_{coll.}$ ont été ajoutés d'une façon qui reste pour le moment complètement artificielle. Ce sont cependant de petites corrections (d'ordre trois ou plus en densité) dont l'origine est, plutôt que (86), l'intégrale collision I'_c introduite en (31) dans l'article A ; on peut ici parfaitement les considérer comme nulles si l'on préfère. Nous y reviendrons plus en détail à la fin de ce paragraphe et, pour le moment, nous nous contentons de les introduire et de préciser leurs expressions (qui seront obtenues de façon plus naturelle à la fin du §3.2; voir également la fin de ce paragraphe):

$$\delta I_B[f(1)] = - \int d^3 q \Xi(k) \left\{ f(2) \times (I_B + \delta I_B)[f(1)] + id.(1,2) \right\} \quad (24-a)$$

et:

$$\delta K_{coll.}[f(1)] = - \int d^3 q \Xi(k) \left\{ f(2) \times (K_{coll.} + \delta K_{coll.})[f(1)] + id.(1,2) \right\} \quad (24-b)$$

où Ξ est la quantité définie en (14) et $id.(1,2)$ désigne l'expression obtenue en échangeant les indices 1 et 2.

Les notations (1), (1'), etc. dans les équations précédentes symbolisent comme dans A l'ensemble des variables $(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1)$, $(\mathbf{r}, \mathbf{p}'_1)$, etc. Enfin, les gradients transverses ∇^\perp qui apparaissent dans (23-d) sont définis par rapport à l'impulsion relative selon:

$$\nabla^\perp = \nabla - \hat{q}(\hat{q} \cdot \nabla) \quad (25)$$

Quelques remarques nous seront utiles pour la suite. Le deuxième terme en Δ_F de (23-d) peut être écrit différemment car:

$$-\frac{1}{m} \int d^3 q q \Delta_F(q/2\hbar) f(1) \nabla_{\mathbf{p}}^\perp \cdot \nabla_{\mathbf{r}}^\perp f(2) = \frac{2}{m} \int d^3 q \Delta_F(q/2\hbar) f(1) \hat{q} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f(2) \quad (26)$$

Calculons en effet l'intégrale:

$$I = \int d^3 q F(q) \nabla_{\mathbf{q}}^\perp \cdot \mathbf{V}(\mathbf{q}) \quad (27-a)$$

où:

$$\nabla_{\mathbf{q}}^\perp \cdot \mathbf{V}(\mathbf{q}) = \nabla_{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{V}(\mathbf{q}) - \frac{\partial}{\partial q} V_{\parallel}(\mathbf{q}) \quad (27-b)$$

où V_{\parallel} est la composante du vecteur \mathbf{V} sur la direction \hat{q} ; une intégration par parties montre qu'elle vaut:

$$- \int d^3 q F'(q) \hat{q} \cdot \mathbf{V}(\mathbf{q}) + \int d^2 \hat{q} \int_0^\infty q^2 dq F(q) \frac{\partial}{\partial q} V_{\parallel}(\mathbf{q}) \quad (27-c)$$

soit encore, par une nouvelle intégration par parties, cette fois sur q :

$$I = 2 \int d^3 q \frac{F(q)}{q} V_{\parallel}(\mathbf{q}) \quad (27-d)$$

L'égalité (26) est alors obtenue si l'on pose:

$$\begin{cases} F(q) &= q \Delta_F(q/2\hbar) \\ \mathbf{V}(\mathbf{q}) &= \nabla_{\mathbf{r}} f(\mathbf{p} - \mathbf{q}) \end{cases} \quad (27-e)$$

D'autre part, la parité :

$$\hat{q}' \rightarrow -\hat{q}' \quad (28 - a)$$

change l'angle de collision selon:

$$\theta \rightarrow \pi - \theta \quad (28 - b)$$

sans changer \mathbf{p}_1 ou \mathbf{p}_2 . Ainsi, dans l'intégrale de diffusion latérale de (23-c), seule intervient la partie paire de ξ_k (en $\cos \theta$); dans la première intégrale en Δ_k de (23-d), la partie impaire de cette fonction. A ce stade, nous ne pouvons pas encore utiliser de symétrie du même type pour \mathbf{q} , car elle n'intervient pas \mathbf{p}_1 et \mathbf{p}_2 .

Revenons sur les raisons qui nous ont conduits à introduire les termes supplémentaires de collision δI_B et $\delta K_{coll.}$. Dans l'équation cinétique, ce sont les seuls qui soient des fonctions de degré trois (ou plus) de la fonction de distribution f ; le calcul de collision binaire que nous avons effectué dans l'article A ne pouvait donc donner leur expression, bien que leur présence soit clairement liée à l'existence de l'intégrale de collision I'_c . Il s'agit des effets de modification de la probabilité manquante associée au couple des particules 1 et 2 quand une particule 3 se trouve dans un voisinage proche. En toute rigueur, ce sont donc des effets ternaires qui sont au delà de la précision des calculs, ces derniers ayant été limités d'emblée aux effets binaires. Trois points de vue sont alors possibles:

(i) nous pourrions simplement poser ces termes égaux à zéro, ce qui revient évidemment à ne pas les introduire du tout, et nous contenter de vérifier les lois de conservation à des termes du troisième ordre en densité près.

(ii) une attitude intermédiaire serait de les introduire par une définition plus simple que celle de (24), qui est implicite puisque les quantités à définir figurent également aux seconds membres des équations. Ces définitions deviennent explicites si l'on supprime les δI_B et $\delta K_{coll.}$ des seconds membres, et les lois de conservation sont alors vérifiées jusqu'au troisième ordre inclus en densité, mais pas au delà.

(iii) on peut enfin garder les définitions (24) telles quelles, ce qui fait de δI_B et $\delta K_{coll.}$ des quantités qui pouvant être développées à tous les ordres en Ξ et en densité.

Il nous a paru préférable de prendre ce troisième point de vue, plus général; il n'était en effet pas évident a priori qu'en ajoutant ces termes de collision supplémentaires, qui comparés à I_B et $K_{coll.}$ sont des corrections du type seconde correction du viriel (comme δf vis à vis de f), il devienne possible d'obtenir des conservations locales exactes des grandeurs hydrodynamiques. Les expressions de ces termes de collision peuvent d'ailleurs être réécrites sous la forme:

$$\delta I_B + \delta K_{coll.} = A \left\{ (I_B + \delta I_B)[f(1)] + (K_{coll.} + \delta K_{coll.})[f(1)] \right\} + B f(1) \quad (29 - a)$$

avec:

$$\begin{aligned} A &= - \int d^3q \Xi(q/2\hbar) f(2) \\ B &= - \int d^3q \Xi(q/2\hbar) \left\{ (I_B + \delta I_B)[f(2)] + (K_{coll.} + \delta K_{coll.})[f(2)] \right\} \end{aligned} \quad (29 - b)$$

où le terme en A est donc une correction à I_B et $K_{coll.}$, tandis que le terme en B un terme simplement proportionnel à $f(1)$.

Nous passons maintenant à l'étude détaillée des propriétés de l'équation cinétique, en particulier à la façon dont apparaissent les lois de conservation dans ce formalisme.

3. CONSERVATION DE LA DENSITE

Nous commençons par l'étude de la conservation locale du nombre de particules, ce qui nous permettra de mettre en place le cadre général qui servira pour la conservation de toutes les grandeurs hydrodynamiques: distinction entre "densité libre" obtenue par simple intégration de f , comme dans le formalisme de Boltzmann, et densité totale qui inclut des corrections en Ξ issues de la formule (16). Pour le moment, nous ne nous servons pas des expressions de δI_B et δK_{coll} , qui restent libres; nous verrons ainsi que le résultat du calcul conduit naturellement aux définitions (24) de ces corrections à l'intégrale de collision.

3.1.DENSITE ET COURANT LIBRES DE PARTICULES

La densité libre de particules N_L est définie par:

$$N_L(\mathbf{r}, t) = \int d^3p f(\mathbf{r}, \mathbf{p}; t) \quad (30)$$

et le courant libre \mathbf{J}_L par:

$$\mathbf{J}_L(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{m} \int d^3p \mathbf{p} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}; t) \quad (31)$$

Le premier membre de l'équation cinétique (22), sommé sur d^3p , donne comme à l'accoutumée:

$$\frac{\partial}{\partial t} N_L + \nabla \cdot \mathbf{J}_L \quad (32)$$

Il faut donc examiner ce que donne la même opération sur le second membre. Les termes qui se présentent sont:

- (i) le terme habituel de collision de Boltzmann, qui donne zéro, comme il est bien connu.
- (ii) les termes en $\Delta_k(\theta)$, qui se calculent plus aisément avec le changement de variables:

$$\int d^3p \int d^3q = \int d^3p_1 \int d^3p_2 = \frac{1}{8} \int d^3P \int d^3q \quad (33)$$

pour que \mathbf{p}'_1 et \mathbf{p}'_2 deviennent indépendants de \hat{q} et que la parité globale qui change les signes de \mathbf{q} et \mathbf{q}' intervertisse les indices 1 et 2, ainsi que 1' et 2'. Il est alors clair que l'intégration du premier terme en $\Delta_k(\theta)$ dans le second membre de (24-b) donne zéro. Pour le second terme, on peut commencer par l'intégrale sur \hat{q} autour de \hat{q}' et l'on obtient également zéro.

(iii) les termes en $\Delta_F(k)$ qui, eux, ne s'annulent pas en général; utilisant le même changement de variables d'intégration que ci dessus, on peut utiliser à nouveau les formules (27) avec, cette fois:

$$\mathbf{V}(\mathbf{q}) = f\left(\frac{\mathbf{P} + \mathbf{q}}{2}\right) \nabla_{\mathbf{r}} f\left(\frac{\mathbf{P} - \mathbf{q}}{2}\right) \quad (34)$$

(la fonction F reste la même qu'en (27-e)), ce qui donne:

$$\frac{2}{m} \int d^3p_1 \int d^3p_2 \Delta_F(q/2\hbar) \hat{q} \cdot [f(1) \nabla_{\mathbf{r}} f(2) - f(2) \nabla_{\mathbf{r}} f(1)] \quad (35)$$

(iv) les termes de retard en ξ ; un changement de variables d'intégration permet de les écrire:

$$\frac{1}{m} \int d^3p_1 \int d^3p_2 \left[-\xi_F(k) + \int d^2\hat{q} \xi_k(\hat{q} \cdot \hat{q}') \right] \mathbf{q} \cdot [f(2) \nabla_{\mathbf{r}} f(1) - f(1) \nabla_{\mathbf{r}} f(2)] \quad (36)$$

Le regroupement avec (35) introduit le coefficient:

$$\begin{aligned} & \frac{\Delta_F(k)}{\hbar k} + \xi_F(k) - \int d^2 \hat{q}' \xi_k(\hat{q} \cdot \hat{q}') \\ &= \frac{4\pi^3 \mu}{\hbar^2} \left\{ \frac{1}{k^2} \frac{d}{dk} \operatorname{Re} [k T_k(1)] - \frac{\pi \mu}{\hbar^2} \int d^2 \hat{q}' \left[i T_k(\hat{q} \cdot \hat{q}') \frac{d}{dk} T_k^*(\hat{q} \cdot \hat{q}') + c.c. \right] \right\} \end{aligned} \quad (37-a)$$

dans cette équation, l'accolade a déjà été calculée: on remarque en effet que c'est la dérivée par rapport à κ prise en $\kappa = 0$ (ou encore le coefficient du terme du premier ordre en κ) de l'accolade de (7); le calcul est donc le même qu'au §1 et montre que l'expression (37-a) est égale à:

$$-\frac{1}{2} \Xi(k) \quad (37-b)$$

Pour finir, nous obtenons (à partir de maintenant nous n'explicitons plus la variable de différentiation \mathbf{r} en indice des gradients):

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} N_L + \nabla \cdot \mathbf{J}_L &= -\frac{1}{2m} \int d^3 p_1 \int d^3 p_2 \Xi(q/2\hbar) \mathbf{q} \cdot [f(1) \nabla f(2) - f(2) \nabla f(1)] \\ &+ \int d^3 p_1 \left\{ \delta I_B[f(1)] + \delta K_{coll.}[f(1)] \right\} \end{aligned} \quad (38)$$

Ainsi apparaît le lien avec les calculs de la probabilité manquante de §1; ici, nous voyons que Ξ résulte de contributions combinées de Δ_F , ξ_F et ξ_k .

3.2. CORRECTIONS A LA DENSITE ET AU COURANT

Nous avons également vu au §1 qu'il existe des corrections à la densité de particules N_L et au courant \mathbf{J}_L . Les formules (18) nous conduisent à poser que la vraie densité N et le vrai courant \mathbf{J} sont donnés par:

$$N(\mathbf{r}) = N_L(\mathbf{r}) + \delta N(\mathbf{r}) \quad (39-a)$$

et:

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = \mathbf{J}_L(\mathbf{r}) + \delta \mathbf{J}(\mathbf{r}) \quad (39-b)$$

avec:

$$\delta N(\mathbf{r}) = \int d^3 p_1 \int d^3 p_2 \Xi(q/2\hbar) f(1) f(2) \quad (40-a)$$

et:

$$\delta \mathbf{J}(\mathbf{r}) = \int d^3 p_1 \int d^3 p_2 \Xi(q/2\hbar) \frac{\mathbf{P}}{2m} f(1) f(2) \quad (40-b)$$

Rappelons que dans ce type d'expression, les deux fonctions f sont prises au même point \mathbf{r} , et que les impulsions \mathbf{p}_1 et \mathbf{p}_2 sont données par (20-a). Si l'on ajoute:

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta N + \nabla \cdot \delta \mathbf{J} \quad (41)$$

à (38), il vient:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} N + \nabla \cdot \mathbf{J} &= \int d^3 p_1 \int d^3 p_2 \Xi(q/2\hbar) \left\{ f(2) \left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla \right] f(1) + id.(1,2) \right\} \\ &+ \int d^3 p_1 \left\{ \delta I_B[f(1)] + \delta K_{coll.}[f(1)] \right\} \end{aligned} \quad (42-a)$$

dont le second membre peut également s'écrire sous la forme de l'intégrale sur d^3p_1 de l'expression:

$$\delta I_B[f(1)] + \delta K_{coll.}[f(1)] + \int d^3p_2 \Xi\left(\frac{q}{2\hbar}\right) \left\{ f(2) \times (I_B + \delta I_B + K_{coll.} + \delta K_{coll.})[f(1)] + id.(1, 2) \right\} \quad (42-b)$$

L'annulation de cette expression introduit naturellement la définition (24) de terme supplémentaire de collision $\delta I_B + \delta K_{coll.}$. Avec cette définition, on a exactement:

$$\frac{\partial}{\partial t} N + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0 \quad (42-c)$$

à tous les ordres en densité (ou au troisième ordre seulement si l'on supprime le caractère implicite de la définition (24) en y retirant les termes δI_B et $\delta K_{coll.}$ du second membre). Mais, rappelons le, l'introduction de ces termes supplémentaires n'est en rien obligatoire, puisqu'en leur absence la relation (42-c) est déjà vérifiée au second ordre inclus en densité, ce qui est suffisant pour une théorie limitée à l'étude des interactions binaires.

4. CONSERVATION DE L'IMPULSION; TENSEUR DES PRESSIONS

Nous reprenons l'analyse du paragraphe précédent en nous préoccupant maintenant de la conservation locale de l'impulsion, ce qui nous conduira à l'expression de tenseur des pressions. Si nous multiplions l'équation cinétique par \mathbf{p} et sommons sur d^3p , il apparaît au premier membre la quantité:

$$m \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{J}_L + \nabla \cdot Q_L \quad (43-a)$$

où \mathbf{J}_L a été défini en (32) et où Q_L est le tenseur libre des contraintes :

$$Q_L(\mathbf{r}) = \frac{1}{m} \int d^3p [\mathbf{p} \otimes \mathbf{p}] f(\mathbf{r}, \mathbf{p}; t) \quad (43-b)$$

(si la vitesse moyenne du gaz au point considéré est nulle, c'est le tenseur libre des pressions). Au second membre apparaissent plusieurs intégrales qu'il est commode d'évaluer en utilisant à nouveau le changement de variables (33); il faut alors remplacer \mathbf{p} par:

$$\mathbf{p} = \frac{\mathbf{P} + \mathbf{q}}{2} \quad (44)$$

ce qui introduit deux contributions:

(1) terme en \mathbf{P} ; le calcul est du même type que celui qui a déjà été fait au § précédent; le résultat est donc analogue à (38) et vaut :

$$-\frac{1}{2m} \int d^3p_1 \int d^3p_2 \left[\frac{\mathbf{P}}{2}\right] \Xi(q/2\hbar) \{$$

$$\mathbf{q} \cdot [f(1) \nabla f(2) - f(2) \nabla f(1)] - 2m [f(2) \times (I_B + \delta I_B + K_{coll.} + \delta K_{coll.})[f(1)] + id.(1, 2)] \} \quad (45)$$

(2) terme en \mathbf{q} ; il est à son tour la somme de plusieurs contributions:

(i) celle de l'intégrale de Boltzmann est nulle par parité des deux vecteurs \mathbf{q} et \mathbf{q}' .

(ii) celle des termes de retard en ξ est également nulle pour la même raison de parité globale.

(iii) le terme en Δ_F n'est, en revanche, pas nul en général; sa composante sur Ox vaut:

$$\frac{1}{8m} \int d^3P \int d^3q \Delta_F(q/2\hbar) q q_x \nabla_{\mathbf{q}}^\perp \cdot \left[f\left(\frac{\mathbf{P}+\mathbf{q}}{2}\right) \nabla_{\mathbf{r}} f\left(\frac{\mathbf{P}-\mathbf{q}}{2}\right) \right] \quad (46-a)$$

Un calcul semblable à celui qui nous a conduits aux formules (27) donne, après deux intégrations par parties:

$$\frac{1}{m} \int d^3p_1 \int d^3p_2 q \Delta_F(q/2\hbar) f(1) [3(\hat{e}_x \cdot \hat{q})\hat{q} - \hat{e}_x] \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f(2) \quad (46-b)$$

Cette expression peut être symétrisée en 1 et 2, ce qui permet de la mettre sous la forme de la divergence:

$$- \nabla \cdot \mathbf{H}^x \quad (47-a)$$

d'un vecteur \mathbf{H}^x défini par:

$$\mathbf{H}^x = -\frac{1}{2m} \int d^3p_1 \int d^3p_2 q \Delta_F(q/2\hbar) [3(\hat{e}_x \cdot \hat{q})\hat{q} - \hat{e}_x] f(1) f(2) \quad (47-b)$$

(iv) le second des termes en Δ_k donne zéro pour la même raison de parité que plus haut; reste donc le premier, dont la composante sur Ox vaut:

$$- \nabla \cdot \mathbf{K}^x \quad (48-a)$$

où le vecteur \mathbf{K}^x est défini par:

$$\mathbf{K}^x = -\frac{1}{2m} \int d^3p_1 \int d^3p_2 \int d^2\hat{q}' q q_x \Delta_k(\theta) [\hat{q}' - (\hat{q} \cdot \hat{q}')\hat{q}] [f(1') f(2') + f(1) f(2)] \quad (48-b)$$

Dans cette intégrale, nous avons ajouté pour symétriser un terme en $f(1)f(2)$, ce qui ne change rien car ce terme supplémentaire est nul comme on peut le voir par intégration de \hat{q}' autour de \hat{q} . On remarque d'ailleurs par ce type d'argument que ce vecteur s'annule à l'équilibre thermique où les deux produits de f sont égaux).

(v) les termes en δI_B et δK_{coll} donnent zéro par parité simultanée sur les deux vecteurs \mathbf{q} et \mathbf{q}' .

Les trois vecteurs $\mathbf{H}^{x,y,z}$ peuvent être regroupés dans un tenseur :

$$\delta Q(\Delta_F) = -\frac{1}{2m} \int d^3p_1 \int d^3p_2 q \Delta_F\left(\frac{q}{2\hbar}\right) [3\hat{q} \otimes \hat{q} - 1] f(1) f(2) \quad (49-a)$$

et les trois vecteurs $\mathbf{K}^{x,y,z}$ en un tenseur:

$$\begin{aligned} \delta Q(\Delta_k) = & -\frac{1}{2m} \int d^3p_1 \int d^3p_2 \int d^2\hat{q} q^2 \Delta_k(\theta) \\ & \left[\frac{\hat{q} \otimes \hat{q}' + \hat{q}' \otimes \hat{q}}{2} - (\hat{q} \cdot \hat{q}') \hat{q} \otimes \hat{q} \right] [f(1') f(2') + f(1) f(2)] \end{aligned} \quad (49-b)$$

(nous avons utilisé la symétrie entre \mathbf{q} et \mathbf{q}' pour rendre évidente la symétrie de ce tenseur). Alors les résultats précédents se regroupent en:

$$m \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{J}_L + \nabla \cdot \mathbf{Q}_L = - \nabla \cdot [\delta Q(\Delta_F) + \delta Q(\Delta_k)] + \quad (45) \quad (50)$$

où (45) symbolise l'expression écrite plus haut sous ce numéro.

Mais le courant \mathbf{J} diffère de \mathbf{J}_L comme le montrent les relations (39) et (40). De façon analogue, nous introduirons le terme de "pression manquante" $\delta Q(\Xi)$ par:

$$\delta Q(\Xi) = \frac{1}{m} \int d^3 p_1 \int d^3 p_2 \Xi\left(\frac{q}{2\hbar}\right) \left[\frac{\mathbf{P}}{2}\right] \otimes \left[\frac{\mathbf{P}}{2}\right] f(1) f(2) \quad (51)$$

Si nous calculons la composante sur Ox des termes qui s'ajouteront ainsi au premier membre de (50), nous obtenons:

$$m \frac{\partial}{\partial t} \delta J_x + [\nabla \cdot \delta Q(\Xi)]_x = \int d^3 p_1 \int d^3 p_2 \Xi\left(\frac{q}{2\hbar}\right) \left[\frac{P_x}{2}\right] \left\{ \left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2}{2m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} \right] f(1) f(2) \right\} \quad (52)$$

Sommons alors membre à membre (50) et (52), compte tenu de l'expression (45); comme pour arriver à (42-a), des regroupements se produisent et l'on obtient:

$$m \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{J} + \nabla \cdot \mathbf{Q} = \int d^3 p_1 \int d^3 p_2 \Xi\left(\frac{q}{2\hbar}\right) \left[\frac{\mathbf{P}}{2}\right] \times \left\{ f(2) \times \left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} - I_B - K_{coll.} - \delta I_B - \delta K_{coll.} \right] [f(1)] + id.(1,2) \right\} = 0 \quad (53)$$

où l'ensemble des tenseurs de pression a été regroupé dans:

$$\mathbf{Q} = \mathbf{Q}_L + \delta Q(\Xi) + \delta Q(\Delta_F) + \delta Q(\Delta_k) \quad (54)$$

Comme plus haut, nous avons utilisé l'équation cinétique (23-a) mais ignoré des termes du second ordre en Ξ pour obtenir zéro dans le second membre de cette équation.

Le tenseur des pressions sera ensuite défini comme habituellement par:

$$\mathbf{P} = \mathbf{Q} - m N(\mathbf{r}) \mathbf{V}(\mathbf{r}) \otimes \mathbf{V}(\mathbf{r}) \quad (55)$$

où le vecteur vitesse moyenne $\mathbf{V}(\mathbf{r})$ est défini par:

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = N(\mathbf{r}) \mathbf{V}(\mathbf{r}) \quad (56)$$

Un calcul connu donne alors à partir de (53) et (55):

$$m N(\mathbf{r}) \left[\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \nabla \right] \mathbf{V} + [\nabla \cdot \mathbf{P}] = 0 \quad (57)$$

qui est l'équation de la dynamique des fluides.

Dans l'article C, nous montrerons que les équations précédentes permettent de retrouver la seconde correction du viriel à la pression d'un gaz à l'équilibre; bien sûr, elles restent toutefois également valides hors d'équilibre.

5. CONSERVATION DE L'ENERGIE; TEMPERATURE

5.1 EQUATION DE CONSERVATION LOCALE

Si maintenant nous multiplions l'équation cinétique par $p^2/2m$, et intégrons sur p , le premier membre devient:

$$\frac{\partial}{\partial t} U_L(\mathbf{r}, t) + \nabla \cdot \mathbf{J}_L^U(\mathbf{r}, t) \quad (58)$$

où la densité libre d'énergie U_L et le courant libre d'énergie sont définis par:

$$U_L = \frac{1}{2m} \int d^3p p^2 f(\mathbf{r}, \mathbf{p}; t) \quad (59)$$

et:

$$\mathbf{J}_L^U = \frac{1}{2m^2} \int d^3p p^2 \mathbf{p} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}; t) \quad (60)$$

Le calcul du second membre est plus aisé avec les variables d'intégration \mathbf{P} et \mathbf{q} , ce qui conduit à effectuer la substitution:

$$\mathbf{p}^2 = \mathbf{p}_1^2 = \frac{\mathbf{P}^2 + 2\mathbf{P} \cdot \mathbf{q} + \mathbf{q}^2}{4} \quad (61)$$

Trois termes apparaissent ainsi:

(1) Terme en \mathbf{P}^2 et \mathbf{q}^2 ; le calcul est semblable à celui effectué au §3 pour la densité N , et la somme de ces termes vaut:

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{4m^2} \int d^3p_1 \int d^3p_2 \Xi\left(\frac{q}{2\hbar}\right) \left[\frac{\mathbf{P}^2 + \mathbf{q}^2}{4} \right] \left\{ \mathbf{q} \cdot [f(1) \nabla f(2) - f(2) \nabla f(1)] \right. \\ & \quad \left. - f(2) \times (I_B + K_{coll.} + \delta I_B + \delta K_{coll.}) [f(1)] + id.(1,2) \right\} \end{aligned} \quad (62)$$

(2) Terme en $\mathbf{P} \cdot \mathbf{q}$; le calcul est semblable à celui du terme en \mathbf{q} au §4 précédent, et l'on trouve (cf. 47 et 48):

$$-\nabla \cdot \delta \mathbf{J}_U(\Delta_F) - \nabla \cdot \delta \mathbf{J}_U(\Delta_k) \quad (63-a)$$

avec:

$$\delta \mathbf{J}_U(\Delta_F) = -\frac{1}{4m^2} \int d^3p_1 \int d^3p_2 q \Delta_F\left(\frac{q}{2\hbar}\right) [(3\hat{q} \otimes \hat{q} - 1) \cdot \mathbf{P}] f(1) f(2) \quad (63-b)$$

et:

$$\begin{aligned} \delta \mathbf{J}_U(\Delta_k) &= -\frac{1}{4m^2} \int d^3p_1 \int d^3p_2 \int d^2\hat{q}' q \Delta_k(\theta) \\ & \quad [\mathbf{P} \cdot \mathbf{q}] [\hat{q}' - (\hat{q} \cdot \hat{q}') \hat{q}] [f(1') f(2') + f(1) f(2)] \end{aligned} \quad (63-c)$$

L'analogie de l'équation (50) est donc ici:

$$\frac{\partial}{\partial t} U_L + \nabla \cdot \mathbf{J}_L^U = -\nabla \cdot [\delta \mathbf{J}_U(\Delta_F) + \delta \mathbf{J}_U(\Delta_k)] + (62) \quad (64)$$

Il nous reste maintenant à introduire les corrections à la densité d'énergie et au courant d'énergie:

$$\delta U = \frac{1}{2m} \int d^3p_1 \int d^3p_2 \Xi\left(\frac{q}{2\hbar}\right) \left[\frac{\mathbf{P}^2 + \mathbf{q}^2}{4} \right] f(1) f(2) \quad (65)$$

et:

$$\delta \mathbf{J}_U(\Xi) = \frac{1}{2m^2} \int d^3p_1 \int d^3p_2 \Xi\left(\frac{q}{2\hbar}\right) \frac{\mathbf{P}}{2} \left[\frac{\mathbf{P}^2 + \mathbf{q}^2}{4} \right] f(1) f(2) \quad (66)$$

On définit alors la véritable densité d'énergie par:

$$U = U_L + \delta U \quad (67)$$

ainsi que le courant total d'énergie:

$$\mathbf{J}_U = \mathbf{J}_L^U + \delta \mathbf{J}_U(\Xi) + \delta \mathbf{J}_U(\Delta_F) + \delta \mathbf{J}_U(\Delta_k) \quad (68)$$

Comme pour (53), les termes se regroupent pour faire apparaître sous l'intégrale l'équation cinétique de f , et l'on obtient (en négligeant comme plus haut des termes du second ordre en Ξ) l'équation de conservation locale:

$$\frac{\partial}{\partial t} U + \nabla \cdot \mathbf{J}_U = 0 \quad (69)$$

Le flux de chaleur \mathbf{J}_T et la densité d'énergie thermique W sont alors définis par:

$$W = U - \frac{m}{2} N \mathbf{V}^2 \quad (70)$$

et:

$$\mathbf{J}_T = \mathbf{J}_U - U \mathbf{V} - P \cdot \mathbf{V} \quad (71)$$

Un calcul classique conduit alors à l'équation hydrodynamique:

$$\frac{\partial}{\partial t} W + \nabla \cdot \mathbf{J}_T = - \nabla \cdot [W \mathbf{V}] - P : \Lambda \quad (72)$$

où Λ est le tenseur symétrique des gradients de vitesse:

$$\Lambda_{ij} = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial V_j}{\partial x_i} + \frac{\partial V_i}{\partial x_j} \right] \quad (73)$$

5.2 DEFINITION ET EVOLUTION DE LA TEMPERATURE

Pour un gaz parfait, il existe une relation linéaire très simple entre l'énergie moyenne de chaque particule et la température T . Mais, si l'on tient compte comme c'est le cas ici des interactions entre particules, il faut inclure la contribution de l'énergie potentielle qui s'ajoute à celle de l'énergie cinétique, et cette relation simple n'est plus valable. La question du lien entre T et les quantités que nous avons calculées jusqu'ici se pose donc. Après y avoir répondu, nous pourrions utiliser cette définition de la température pour calculer la chaleur spécifique du gaz et vérifier qu'elle inclut bien une dépendance en T et en densité (correction du viriel).

C'est là qu'intervient une autre propriété utile de la transformée de Wigner libre: elle est reliée de façon beaucoup plus simple à la température que la véritable fonction de distribution à un corps f_I . En effet, la fonction f caractérise les propriétés d'une particule lorsqu'elle est éloignée de toutes les autres; à l'équilibre thermique par exemple, elle sera une fonction gaussienne de l'énergie cinétique, sans perturbation qui provienne des interactions. Il est donc naturel de définir la température à partir, non de U et N , mais des quantités "libres" correspondantes U_L et N_L définies en (30) et (59); le simple fait d'utiliser f au lieu de la fonction de distribution à une particule nous autorise à prendre les mêmes formules que pour un gaz parfait. De façon plus précise, il faut se placer dans un référentiel où le "gaz libre" est au repos, ce qui conduit à poser:

$$\mathbf{V}_L = \frac{\mathbf{J}_L}{N_L} \quad (74)$$

où \mathbf{J}_L est donné par (31), puis à définir la densité libre d'énergie thermique par:

$$W_L = U_L - \frac{m}{2} N_L \mathbf{V}_L^2 = \frac{1}{2m} \int d^3p [\mathbf{p} - m \mathbf{V}_L]^2 f(\mathbf{r}, \mathbf{p}; t) \quad (75)$$

et enfin la température T par:

$$\frac{3}{2} N_L k_B T = W_L \quad (76)$$

(toutes ces opérations sont exactement celles que l'on fait pour un gaz parfait); k_B est la constante de Boltzmann.

Il est commode d'introduire la fonction α définie par:

$$W = \frac{3}{2} \alpha N k_B T \quad (77 - a)$$

Pour un gaz parfait, α vaudrait 1; ici:

$$\alpha = 1 + \delta\alpha \quad (77 - b)$$

avec:

$$\delta\alpha = \frac{W N_L - W_L N}{W_L N} \quad (77 - c)$$

A l'équilibre, ces quantités sont reliées à la chaleur spécifique; par exemple:

$$c_V = \frac{3}{2} N k_B \left[\alpha + T \left[\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right]_N \right] \quad (78)$$

Un calcul classique permet de mettre la relation (72) sous la forme:

$$N \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \nabla \right) [\alpha k_B T] = -\frac{2}{3} \nabla \cdot \mathbf{J}_T - \frac{2}{3} P : \Lambda \quad (79)$$

où la seule différence avec le cas du gaz parfait tient à la présence de la fonction α . Dans l'article C suivant, nous calculerons les valeurs de ces fonctions à l'équilibre thermique et ferons le lien avec les secondes corrections du viriel.

6. RECAPITULATION; CONCLUSION

Pour résumer, on peut distinguer parmi les diverses grandeurs que nous avons définies trois catégories:

(a) celles qui ont la même expression que pour un gaz parfait (une intégrale simple avec la fonction f): nous leur avons attribué un indice L pour "libre", et ce sont les quantités N_L , \mathbf{J}_L , \mathbf{V}_L , U_L , W_L , \mathbf{J}_L^U et Q_L ; la température T appartient également à cette catégorie, mais nous ne lui avons pas affecté d'indice pour respecter la notation habituelle. En ce qui concerne l'équation cinétique elle-même, le terme du second membre que l'on pourrait rattacher à cette famille est l'intégrale de Boltzmann I_B .

(b) les corrections en Ξ qui s'expriment sous forme d'une intégrale double à deux fonctions f - ce sont donc des contributions du type second coefficient du viriel- : δN , $\delta \mathbf{J}$, δU , $\delta \mathbf{J}_U(\Xi)$ et $\delta Q(\Xi)$. Dans l'équation cinétique, il existe également des corrections en Ξ , les termes δI_B et $\delta K_{coll.}$, mais nous avons vu qu'elles sont du troisième ordre en densité et que ce ne sont pas elles qui jouent le rôle principal.

(c) les corrections, également à deux fonctions f , qui font intervenir d'autres coefficients de la nouvelle équation de transport que la seule combinaison Ξ ; ces coefficients sont en fait tous des Δ puisque les corrections en question sont $\delta \mathbf{J}_U(\Delta_F)$ et $\delta Q(\Delta_F)$ pour la diffusion vers l'avant, $\delta \mathbf{J}_U(\Delta_k)$ et $\delta Q(\Delta_k)$ pour la diffusion latérale. L'intégrale de collision $K_{coll.}$ définie en (23-c) peut être rattachée à cette famille.

Moyennant ces adjonctions à la théorie de Boltzmann, les calculs prennent automatiquement en compte tous les effets à deux corps. Les secondes corrections du viriel à la pression ou à la chaleur spécifique sont des conséquences des termes supplémentaires (b) et (c) dans l'expression mathématique des grandeurs physiques ainsi que dans l'équation cinétique. On peut remarquer une certaine similarité entre ces modifications de la théorie de Boltzmann et le passage, en mécanique statistique, de l'ensemble canonique à l'ensemble grand canonique: dans les deux cas, la densité de particules n'est plus fixée de façon simple mais résulte d'un calcul (développement en puissance de la fugacité dans un cas, corrections introduites par δN dans l'autre). Il n'est donc pas étonnant que les deux approches soient adaptées à l'évaluation des corrections du viriel.

La méthode que nous avons utilisée a permis de fixer la forme de l'équation cinétique sans approximation particulière: il s'agit plutôt d'une étude microscopique détaillée des effets d'une collision binaire, en fonction des conditions initiales et des caractéristiques du potentiel. On obtient ainsi dans l'équation des termes en Δ_F dont l'expression rappelle celle des termes de champ moyen dans des équations cinétiques comme celle de Landau par exemple: essentiellement, un produit de dérivées spatiales (qui donne la force dérivant d'un potentiel moyen) par une dérivée en \mathbf{p} , puisque les particules voient leur impulsion changer sous l'effet de la force. Cette dernière est à l'origine du phénomène de "son zéro", dont nous trouvons ainsi un précurseur pour un gaz dilué avec une expression exacte de la force de rappel. A ces termes s'ajoutent ceux en Δ_k et ξ qui ne contiennent que des dérivées spatiales de f et correspondent donc plutôt à une modification du terme de vol libre ("drift"), due aux interactions qui changent la relation de dispersion des particules (terme de l'équation de Landau où l'énergie des quasiparticules est dérivée par rapport à \mathbf{p} et la fonction de distribution par rapport à \mathbf{r}).

A la limite des très basses énergies de collision où seule intervient l'onde s de diffusion, la matrice T est donnée par:

$$T_k \simeq -\frac{\hbar^2}{4\pi^2\mu} a_0 e^{i a_0 k} \quad (80)$$

de sorte que les définitions (21) donnent:

$$\xi_F \simeq \pi a_0 k^{-2} \quad (81 - a)$$

$$\Delta_F \simeq -2\pi\hbar a_0 k^{-1} \quad (81 - b)$$

$$\xi_k \simeq a_0^3/2 \quad (81 - c)$$

$$\Delta_k \simeq 0 \quad (81 - d)$$

(cette dernière égalité vient de ce que la matrice T ne dépend pas de l'angle de collision dans l'approximation de l'onde s). Ce sont donc les effets de retard dans la diffusion vers l'avant qui dominant à la limite des basses températures, c'est à dire le terme qui s'ajoute à celui de vol libre (modification de la relation de dispersion).

Revenons sur l'analogie entre les termes en Δ_F de (24-c) et des termes de champ moléculaire. Une des caractéristiques du terme en Δ_F est de ne contenir que les dérivées transverses par rapport à l'impulsion relative des deux particules en collision, mais pas de dérivée longitudinale comme ce serait le cas dans une théorie de champ moyen; ainsi le module de l'impulsion relative est-il invariant, ce qui est une conséquence directe de la conservation de l'énergie cinétique (une fois que les particules se sont éloignées l'une de l'autre). En d'autres termes, l'équation cinétique tient compte exactement des effets de recul du partenaire de collision, et ainsi va donc au delà d'une simple théorie de champ moyen. Vue de cette façon, elle apparaît comme mieux adaptée à un traitement précis des corrélations qui apparaissent dans chaque collision qu'une théorie de type Landau, en tous cas pour l'étude des systèmes où les interactions sont à courte portée, et

donc essentiellement binaires; autrement dit, elle prend en compte de façon précise les effets de “polarisation” du champ moléculaire par la particule test . En revanche, elle serait moins bien adaptée à l’étude de systèmes où les interactions sont à longue portée (coulombiennes par exemple), où chaque particule interagit simultanément avec plusieurs partenaires et où les effets de réaction de la particule test sur le champ moyen sont négligeables.

Une autre méthode d’approche importante est théorie classique d’Enskog des gaz denses [5]. Cette théorie est à la fois plus et moins générale que la nôtre. Plus générale indiscutablement car elle n’est pas limitée aux systèmes semi denses et aux secondes corrections du viriel; elle fournit ainsi de nombreux résultats [5] [6], en particulier sur les coefficients de transport, qui vont au delà des possibilités de nos calculs. Elle est cependant également moins générale pour les raisons suivantes:

(i) la théorie d’Enskog s’appuie sur une hypothèse de quasi équilibre local qui n’est pas nécessaire dans notre approche.

(ii) elle est limitée aux forces répulsives de coeur dur, alors que nos calculs traitent exactement sur le même pied forces attractives et répulsives.

(iii) la dernière différence est évidemment le caractère classique de la théorie d’Enskog, alors que notre traitement est quantique.

Il existe dans la littérature de nombreux travaux consacrés à l’étude des équations cinétiques ([7] à [21]), parmi lesquels ceux de E.P. Bashkin [22], W.J. Mullin et al. [23] ainsi que A.E. Meyerovich [24]; nous renvoyons à notre article publié à l’occasion d’une conférence [25] pour une discussion plus détaillée et une liste de références plus complète.

Terminons par une remarque générale sur les limitations de toute approche du type de celle que nous avons adoptée: même transposée à la transformée de Wigner libre, et limitée aux systèmes de faible densité, il est clair que la “Stossansatz” de Boltzmann ne peut être strictement exacte. Par exemple, une fois que le système a atteint l’équilibre thermique, la fonction f de toute équation cinétique restera simplement une constante, alors qu’un véritable système physique est soumis à des fluctuations spontanées à l’équilibre. Il y a là une limitation fondamentale de toutes les théories basées sur les équations cinétiques: elles ne peuvent traiter correctement que le comportement moyen “lissé” du système, et ne donnent son évolution que dans la mesure où il n’est pas trop près de l’équilibre thermique [26].

Remerciements: Cet article a bénéficié de nombreuses discussions avec W.J. Mullin, en particulier au cours de sa visite de quelques mois en France. De même, des échanges nombreux et très utiles ont eu lieu avec A.E. Meyerovich. Qu’ils en soient tous deux chaleureusement remerciés, ainsi que J. Piasecki qui nous a introduits à la théorie d’Enskog des fluides denses et E.P. Bashkin qui nous a fait profiter de ses remarques à l’occasion de nombreuses lettres sur le sujet.

APPENDICE B1 : INVARIANCE GALILEENNE

Dans un nouveau repère R' ayant une vitesse \mathbf{c} par rapport au repère initial R , les nouvelles coordonnées dans l'espace des phases d'une particule sont:

$$\begin{cases} \mathbf{r}' &= \mathbf{r} - \mathbf{c}t \\ \mathbf{p}' &= \mathbf{p} - m\mathbf{c} \end{cases} \quad (B1)$$

La fonction f' dans ce nouveau repère sera:

$$f'(\mathbf{r}', \mathbf{p}'; t) = f(\mathbf{r}' + \mathbf{c}t, \mathbf{p}' + m\mathbf{c}; t) \quad (B2)$$

L'invariance de l'équation cinétique (23-a) elle même est évidente: d'une part, le premier membre contient l'invariant galiléen:

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} \right]_{R'} + \frac{\mathbf{p}'}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}'} = \left[\frac{\partial}{\partial t} \right]_R + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} \quad (B3)$$

d'autre part, le second membre ne contient que des vitesses relatives invariantes, $\mathbf{q} = m(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2)$, et des gradients par rapport à \mathbf{r} , qui sont aussi invariants.

Pour les grandeurs physiques locales, un examen un peu plus détaillé est utile. Comme pour l'équation de Boltzmann, on montre facilement que N_L est invariant, que le courant \mathbf{J}_L change selon:

$$\mathbf{J}'_L = \mathbf{J}_L - N_L \mathbf{c} \quad (B4-a)$$

qui est équivalent à :

$$\mathbf{V}'_L = \mathbf{V}_L - \mathbf{c} \quad (B4-b)$$

que l'énergie U_L selon:

$$U'_L = U_L - m \mathbf{c} \cdot \mathbf{J}_L + \frac{m}{2} N_L \mathbf{c}^2 \quad (B5)$$

et enfin que le tenseur Q se transforme suivant:

$$Q'_L = Q_L - m \mathbf{c} \otimes \mathbf{J}_L + m N \mathbf{c} \otimes \mathbf{c} \quad (B6)$$

(on notera que ce sont les grandeurs libres, pas les véritables grandeurs hydrodynamiques totales, qui interviennent ici). De ces résultats, qui sont formellement identiques à ceux de la théorie de Boltzmann, ainsi que de (75) et (76), découlent alors que W_L et donc la température T sont des invariants de Galilée.

La définition (40-a) de δN montre que cette grandeur est invariante, ce qui assure l'invariance de N lui même. De même, $\delta \mathbf{J}$ se transforme d'après (40-b) selon:

$$\delta \mathbf{J}' = \delta \mathbf{J} - \mathbf{c} \delta N \quad (B7)$$

qui, regroupé avec (B-4-a) montre que:

$$\begin{cases} \mathbf{J}' &= \mathbf{J} - N\mathbf{c} \\ \mathbf{V}' &= \mathbf{V} - \mathbf{c} \end{cases} \quad (B8)$$

comme attendu. Dans le même ordre d'idées, une transformation de Galilée sur la quantité $[\mathbf{P}^2 + \mathbf{q}^2]$ qui apparaît dans l'intégrale (65) de définition de δU permet de montrer que:

$$\delta U' = \delta U - m \mathbf{c} \cdot \delta \mathbf{J} + \frac{m}{2} \mathbf{c}^2 \delta N \quad (B9)$$

d'où , compte tenu de (B-5):

$$U' = U - m \mathbf{c} \cdot \mathbf{J} + \frac{m}{2} N \mathbf{c}^2 \quad (B10)$$

Alors, on peut montrer par un calcul simple que:

$$W' = U' - \frac{m}{2} N' \mathbf{V}'^2 = U - \frac{m}{2} N \mathbf{V}^2 = W \quad (B11)$$

Ainsi, la densité d'énergie thermique totale est bien un invariant de Galilée.

Un calcul similaire sur l'intégrale (51) donne la loi de transformation:

$$Q'(\Xi) = \delta Q(\Xi) - m \mathbf{c} \otimes \delta \mathbf{J} - m \delta \mathbf{J} \otimes \mathbf{c} + m \delta N \mathbf{c} \otimes \mathbf{c} \quad (B12)$$

alors que, du fait de sa définition (49) où n'intervient pas l'impulsion totale \mathbf{P} , $\delta Q'(\Delta)$ (nous condensons en un terme les contributions de diffusion vers l'avant et de diffusion latérale) est invariant:

$$\delta Q'(\Delta) = \delta Q(\Delta) \quad (B13)$$

Ainsi, regroupant avec (B-6), nous voyons que:

$$Q' = Q - m \mathbf{c} \otimes \mathbf{J} - m \mathbf{J} \otimes \mathbf{c} + m N \mathbf{c} \otimes \mathbf{c} \quad (B14)$$

et un calcul simple permet de vérifier que:

$$P' = Q' - m N' \mathbf{V}' \otimes \mathbf{V}' = Q - m N \mathbf{V} \otimes \mathbf{V} = P \quad (B15)$$

Le tenseur des pressions est donc un invariant de Galilée.

De façon similaire, on tire de (66) la relation de transformation:

$$\begin{aligned} \delta \mathbf{J}'_U(\Xi) &= \delta \mathbf{J}_U(\Xi) \\ &- \mathbf{c} \left[\delta U - m \mathbf{c} \cdot \delta \mathbf{J} + \frac{m}{2} \mathbf{c}^2 \delta N \right] - \delta Q(\Xi) \cdot \mathbf{c} + m \mathbf{c}^2 \delta \mathbf{J} \end{aligned} \quad (B16)$$

Condensant à nouveau les deux contributions en Δ , cette fois pour le courant de chaleur, nous avons:

$$\delta \mathbf{J}'_U = \delta \mathbf{J}_U(\Delta) - \delta Q(\Delta) \cdot \mathbf{c} \quad (B17)$$

D'autre part, la relation de transformation du courant libre d'énergie défini en (60) est:

$$\mathbf{J}'_U^L = \mathbf{J}_U^L - \mathbf{c} U'_L - Q_L \cdot \mathbf{c} + \frac{1}{2} m \mathbf{c}^2 \mathbf{J}_L \quad (B18)$$

où U'_L est donné par (B-5); on en tire que le courant d'énergie est donné par:

$$\mathbf{J}'_U = \mathbf{J}_U - \mathbf{c} \left[U - m \mathbf{c} \cdot \mathbf{J} + \frac{m}{2} \mathbf{c}^2 \delta N \right] - Q \cdot \mathbf{c} + \frac{m}{2} \mathbf{c}^2 \mathbf{J} \quad (B19)$$

Il ne reste maintenant plus qu'à utiliser (71) pour obtenir le courant de chaleur. On constate que tous les termes s'annulent mutuellement:

$$\mathbf{J}'_T = \mathbf{J}'_U - U' \mathbf{V}' - P' \cdot \mathbf{V}' = \mathbf{J}_U - U \mathbf{V} - P \cdot \mathbf{V} = \mathbf{J}_T \quad (B20)$$

et donc que le courant de chaleur est un invariant de Galilée.

APPENDICE B2: FONCTION DE DISTRIBUTION A DEUX PARTICULES

Dans le corps de l'article, nous avons mis l'accent sur le calcul de valeurs moyennes locales de grandeurs à une particule, qui peuvent être calculées à partir de la fonction de distribution f_I . Mais il est également possible d'avoir accès à des grandeurs à deux particules; le but de cet appendice est de montrer de façon explicite comment les corrélations binaires à courte distance peuvent être reconstruites à partir de la transformée libre. Il s'agit de calculer la fonction de distribution double:

$$f_{II}(\mathbf{R}, \mathbf{r}, \mathbf{P}, \mathbf{p}) \quad (B21)$$

en fonction de $f(\mathbf{r}, \mathbf{p})$. Deux cas sont possibles:

(i) si la distance r est grande devant les grandeurs microscopiques du problème, à savoir a_0 et λ , la fonction f_{II} est tout simplement le produit:

$$f\left(\mathbf{R} + \frac{\mathbf{r}}{2}, \frac{\mathbf{P}}{2} + \mathbf{p}\right) \times f\left(\mathbf{R} - \frac{\mathbf{r}}{2}, \frac{\mathbf{P}}{2} - \mathbf{p}\right) \quad (B22)$$

et les particules ne sont pas corrélées.

(ii) si cette distance r est petite, un calcul plus détaillé est nécessaire. Il s'agit en fait du calcul de l'effet d'une transformation unitaire sur la transformée de Wigner, puisque la fonction f donne la partie entrante de la transformée libre [cf. (19)], et que cette dernière est la transformée de Wigner de l'opérateur [cf. équation (7-c) de A]:

$$[\Omega^{(+)}]^\dagger \rho [\Omega^{(+)}] \quad (B23)$$

On peut donc utiliser la formule (8) de l'appendice A, les éléments de la transformation unitaire étant ici:

$$\langle \mathbf{q} | \Omega^{(+)} | \mathbf{k} \rangle = \langle \mathbf{q} | \Psi_{\mathbf{k}}^{(+)} \rangle \quad (B24)$$

ce qui conduit à:

$$f_{II}(\mathbf{R}, \mathbf{r}, \mathbf{P}, \mathbf{p}) = (2\pi)^{-3} \int d^3\kappa \int d^3k_1 \int d^3k_2 \int d^3r' e^{i\cdot\mathbf{r}} e^{i(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1)\cdot\mathbf{r}'} \\ \langle \mathbf{q}_+ | \Psi_{\mathbf{k}_1}^{(+)} \rangle \langle \Psi_{\mathbf{k}_2}^{(+)} | \mathbf{q}_- \rangle f\left(\mathbf{R} + \frac{\mathbf{r}'}{2}, \frac{\mathbf{P} + \hbar(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2)}{2}\right) f\left(\mathbf{R} - \frac{\mathbf{r}'}{2}, \frac{\mathbf{P} - \hbar(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2)}{2}\right) \quad (B25)$$

Nous obtenons ainsi l'expression de la fonction de distribution à deux corps pour les petites valeurs de la distance relative.

Si nous négligeons la dépendance en \mathbf{r}' des fonctions f dans cette expression, ou si tout simplement nous supposons que le gaz est en situation uniforme, l'intégrale sur \mathbf{r}' introduit une fonction $\delta(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2)$ et elle se simplifie en:

$$\int d^3\kappa \int d^3k e^{i\cdot\mathbf{r}} \langle \mathbf{q}_+ | \Psi_{\mathbf{k}}^{(+)} \rangle \langle \Psi_{\mathbf{k}}^{(+)} | \mathbf{q}_- \rangle f\left(\mathbf{R}, \frac{\mathbf{P}}{2} + \hbar\mathbf{k}\right) f\left(\mathbf{R}, \frac{\mathbf{P}}{2} - \hbar\mathbf{k}\right) \quad (B26)$$

En particulier, dans une situation d'équilibre thermique homogène, la fonction f est une gaussienne, et l'on montre facilement en utilisant le fait que les états stationnaires de diffusion sont vecteurs propres de l'hamiltonien H de la particule relative (compte tenu des effets du potentiel) que:

$$f_{II}(\mathbf{R}, \mathbf{r}, \mathbf{P}, \mathbf{p}) \propto \exp(-\mathbf{P}^2/Mk_B T) \times T.W. [\exp(-H/k_B T)] \quad (B27)$$

où $T.W.$ désigne la transformée de Wigner. On retrouve ainsi le résultat exact à l'équilibre thermique pour un système de deux particules en interaction (mais, pour un système d'un grand nombre de particules, ce résultat est modifié par des corrections du viriel).

REFERENCES

- [1] F. Laloë, *J. Physique* **50**, 1879 (1989).
- [2] L.P. Kadanoff and G. Baym, *Quantum Statistical Mechanics*, Benjamin, (1976).
- [3] B.J. Alder and W.E. Alley, *Physics Today*, **37**, 56, (Jan. 1984).
- [4] C. Lhuillier et F. Laloë, *J. Physique*, **43**, 197 et 225, (1982).
- [5] D. Enskog, in *Kinetic Theory*, vol.3, S.G. Brush ed., Oxford (1972).
- [6] M.G. Velarde, in *Lecture notes in physics, Transport phenomena*, J. Ehlers ed., Springer Verlag (1974).
- [7] D. Hoffmann, J. Mueller and C. Curtiss, *J. Chem. Phys.* **43**, 2878 (1965).
- [8] (a) L. Waldmann, *Z. Naturforsch* **13a** 609,(1958); **15a**, 19 (1959).
(b) L. Waldmann and W.E. Köhler, *Z. Naturforsch.* **29-a**, 1699 (1974)
- [9] S. Hess, *Z. Naturforsch.* **22a**, 1871 (1967).
- [10] R.F. Snider, *J. Chem. Phys.* **32**, 1051 (1960); *J. Math. Phys.* **5**, 1580 (1964).
- [11] M.W. Thomas and R.F. Snider, *J. Stat. Mech.* **2**, 61 (1970).
- [12] R.F. Snider and B.C. Sanctuary, *J. Chem. Phys.* **55**, 1555 (1971).
- [13] J.S. Dahler, *J. Chem. Phys.* **30**, 1447 (1959).
- [14] (a) J.J.H. Beenakker and F.McCourt, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **21**, 47 (1970);
(b) I. Kuscer, H.F.P. Knaap and J.J.M. Beenakker, *Physica* **108a**, 265,(1981).
- [15] A. Tip, *Phys. Lett.* **30a**, 147 (1969); *Physica* **52**, 493 (1971) and **53**, 183 (1971).
- [16] V.D. Borman, A.S. Bruev and L.A. Maksimov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **67**, 951 (1974) or *Sov. Phys. JETP* **40**, 472 (1975).
- [17] H. Moraal, *Phys. Reports* **17**, 225 (1975).
- [18] (a) S. Grossmann, *Z. Phys.* **180**, 286 and **182**, 24 (1964);
(b) S. Grossmann, *Z. Naturforsch.* **20a**, 861 (1965);
(c) S. Grossmann, *Nuov. Cim.* , 698 (1965);
(d) K. Baerwinkel and S. Grossmann, *Z. Physik* **198**, 277 (1967).
- [19] B.J. Baumgartl, *Phys. Rev.* **168**, 200 (1967).
- [20] K. Baerwinkel, *Z. Naturforsch.* **24a**, 22 and 38 (1969).
- [21] A.E. Ruckenstein and L.P. Levy, *Phys. Rev. B* **39**, 183 (1989).
- [22] E.P. Bashkin, *JETP Letters* **33**, 8 (1981); *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **87**, 1948 (1984) or *Sov. Phys. JETP* **60**, 1122 (1984). *Zh. Eksp. Teor. Fyz.* **93**, 856, (1987) or *Sov. Phys. JETP*, **66**, 482 (1987).
- [23] (a) K. Miyake, W. J. Mullin and P.C.E. Stamp, *J. Physique* **46**, 663 (1985);
(b) W. J. Mullin and K. Miyake, *J. Low Temp. Phys.* **53**, 313 (1983)
(c) J.W. Jeon and W.J. Mullin, *J. Low Temp. Phys.* **67**, 421 (1987).
- [24] A.E. Meyerovich, "Quantum and non local coherent effects in Boltzmann gases", *Phys. Rev. B* **39**, 9318 (1989). Contribution à la conférence SPOQS 3 à Torino(Italie), S. Stringari ed., World Scientific (1988). Voir également l'article de revue "Spin polarized phases of He3", dans *Anomalous phases in Helium three*, W.P. Halperin and L.P. Pitaevski editors North Holland), 1987.
- [25] G. Tastevin, P.J. Nacher et F. Laloë, contribution à la conférence SPOQS 3 à Torino, Italie, ISI et S. Stringari ed., World Scientific, Singapour (1988). Dans cette référence, les formules (4-a) et (4-b) sont erronées et doivent être remplacées par les formules (18-e) et (18-f) du présent article.
- [26] K. Huang, *Statistical Mechanics*, §4.6, John Wiley and Sons (1963).