Annales de la Fondation Louis de Broglie,
Vol. 6, n° 4, 1981

EFFET REDRESSEUR DANS LA THÉORIE DES PROCESSUS IRRÉVERSIBLES

par M. NGUYEN TANG

Faculté de physico-mathématique,
Université de l'amitié des peuples
Moscou-URSS

(manuscrit reçu le 27 Avril 1981)

Résumé : A l'aide de la formule exacte du courant moyen dans la théorie des processus irréversibles[6] *nous démontrons que le phénomène redresseur dans les systèmes électriques apparaît même dans le cas d'interaction faible entre système et générateur.*

Les systèmes électriques réels et particulièrement les systèmes électrochimiques ont une propriété redresseuse[1-5] ; on peut interpréter ce phénomène sur la base de la théorie des processus irréversibles. Dans les articles [4,5] en employant les résultats connus de la théorie des perturbations les auteurs ont démontré que ce phénomène doit être lié à l'interaction non-linéaire de la force entre système et générateur. Cependant, dans la pratique le phénomène redresseur apparaît même dans le cas d'une faible interaction. Cette difficulté est due au fait que les termes non-linéaires du flux dans la théorie connue des perturbations ne sont pas encore bien précis. Grace aux résultats exacts que nous avons trouvés dans l'article [6] ce problème se résout comme suit.

1/ Considérons un système hors d'équilibre qui se trouve sous l'action des forces extérieures $a_i f_i(t)$ (a_i - paramètres) dans la direction des coordonnées Q_i et dans la condition adiabatique en partant à partir du moment $t = -\infty$. Ainsi l'hamiltonien du système est égal à :

$$H = H_0 - \sum_i e^{\varepsilon t} a_i f_i(t) Q_i \ , \qquad (1)$$

où ε est un paramètre correspondant à la perturbation adiabatique ($\varepsilon > 0$, $\varepsilon \to 0$), H_0 - hamiltonien du système sans forces extérieures.

Nous supposons, bien plus, qu'au moment $t = -\infty$ le système se trouve dans un état thermodynamique équilibré qui est décrit par l'opérateur statistique équilibré ρ_0. L'opérateur statistique $\rho(t)$ qui décrit le processus hors d'équilibre du système obéit alors à l'équation de Liouville et prend la forme :

$$\rho(t) = U(t)\, \rho_0\, U^+(t), \qquad (2)$$

où $U(t)$ - opérateur de l'évolution dans le temps

$$U(t) = \exp\left[-\frac{iH_0 t}{\hbar}\right] T \exp\left\{-\frac{1}{i\hbar}\int_{-\infty}^{t} \sum_i e^{\varepsilon t_i} a_i f_i(t_i) Q_i^0(t_i)\, dt_i\right\}, \qquad (3)$$

$$Q_i^0(t_i) = e^{\frac{iH_0 t}{\hbar}}\, Q_i\, e^{-\frac{iH_0 t}{\hbar}} \ , \qquad (4)$$

et T - opérateur chronologique d'ordre.

Comme on sait, la valeur moyenne de la quantité ar-bitraire F est égale à :

$$\left.\begin{aligned} \langle F\rangle_a &= Sp(F\rho(t)) = Sp(F_a(t)\rho_0), \\ F_a(t) &= U^+(t)\, F(a)\, U(t), \end{aligned}\right\} \qquad (5)$$

où $\langle\ldots\rangle_a$ représente la moyenne sur l'ensemble hors d'é-quilibre. En partant de la définition de la dérivée

$$\frac{\partial F_a(t)}{\partial a} = \lim_{\Delta a \to 0} \frac{F_{a+\Delta a}(t) - F_a(t)}{\Delta a} \ ,$$

en utilisant l'expression (3) de l'opérateur $U(t)$ pour écrire $F_{a+\Delta a}(t)$ et à l'aide de la propriété $U^+U = 1$ nous obtenons une formule exacte[6]

$$\frac{\partial F_a(t)}{\partial a_i} = \frac{\partial F}{\partial a_i}(t) + \frac{1}{i\hbar}\int_{-\infty}^{t} e^{\varepsilon t_i} f_i(t_i) \left[Q_i(t_i), F_a(t)\right] dt_i, \qquad (6)$$

dans laquelle l'opérateur $\frac{\partial F}{\partial a_i}(t)$ a la forme (5).

Donc nous trouvons la formule pour déterminer la valeur moyenne de la quantité F du système hors d'équilibre

$$\langle F\rangle_a = \langle F\rangle_0 + \sum_i \int_0^{a_i} \left\langle\frac{\partial F}{\partial a_i}\right\rangle_a da_i - \sum_i \int_0^{a_i} da_i \int_{-\infty}^{\infty} dt_i\, e^{\varepsilon t_i} f_i(t_i)\, G^{ret}_{FQ_i}(t,t_i) \qquad (7)$$

dans laquelle la fonction $G^{ret}_{FQ_i}(t,t_i)$ est égale à

$$G^{ret}_{FQ_i}(t,t_i) = \frac{1}{i\hbar}\,\eta(t-t_i)\,Sp\{[F(t),Q_i(t_i)]\rho_0\}, \qquad (8)$$

où $\eta(t)$ – fonction d'Heaviside.

Contrairement à la fonction de Green bien connue, la fonction $G^{ret}_{FQ_i}(t,t_i)$ dépend des forces extérieures ; c'est pourquoi elle est appelée fonction de Green hors d'équilibre. Donc si nous connaissons la fonction $G^{ret}_{FQ_i}(t,t_i)$, la valeur moyenne est entièrement déterminée.

Dans le cas de l'indépendance de l'opérateur F vis à vis des paramètres a_i, la formule (7) prend la forme plus simple[6]

$$\langle F\rangle_a = \langle F\rangle_0 - \sum_i \int_0^{a_i} da_i \int_{-\infty}^{\infty} dt_i\, e^{\varepsilon t_i} f_i(t_i)\, G^{ret}_{FQ_i}(t,t_i). \qquad (9)$$

Dans ce cas nous avons

$$\frac{\partial\langle F\rangle_a}{\partial a_i} = -\int_{-\infty}^{\infty} dt_i\, e^{\varepsilon t_i} f_i(t_i)\, G^{ret}_{FQ_i}(t,t_i), \qquad (10)$$

$$\frac{\partial^2\langle F\rangle_a}{\partial a_i\,\partial a_k} = \iint_{-\infty}^{\infty} dt_i\,dt_k\, e^{\varepsilon(t_i+t_k)} f_i(t_i) f_k(t_k)\big(G^{ret}_{FQ_kQ_i}(t,t_k,t_i) + D^{ret}_{FQ_iQ_k}(t,t_i,t_k)\big) \qquad (11)$$

où,

$$G^{ret}_{FQ_kQ_i}(t,t_k,t_i) = \eta(t-t_k)\,\eta(t-t_i)\frac{1}{(i\hbar)^2}\, Sp\{[[F(t),Q_k(t_k)]_- Q_i(t_i)]_-\rho_0\}, \qquad (12)$$

$$D^{ret}_{FQ_iQ_k}(t,t_i,t_k) = \eta(t-t_i)\,\eta(t_i-t_k)\frac{1}{(i\hbar)^2}\, Sp\{[F(t)[Q_i(t_i),Q_k(t_k)]_-]_-\rho_0\}. \qquad (13)$$

Pour trouver l'expression (11) nous avons utilisé la formule (6). En développant

En développant en série la valeur moyenne $\langle F\rangle_a$ des paramètres a_i et en utilisant (10), (11), nous recherchons une expression

$$\langle F\rangle_a = \langle F\rangle_0 + F^{(1)} + F^{(2)} + \ldots,$$

$$F^{(1)} = -\sum_i \int_{-\infty}^{\infty} dt_i\, e^{\varepsilon t_i} a_i f_i(t_i)\, G^{ret_0}_{FQ_i}(t,t_i), \qquad (14)$$

$$F^{(2)} = \frac{1}{2}\sum_{i,k} \iint_{-\infty}^{\infty} dt_i\,dt_k\, e^{\varepsilon(t_i+t_k)} a_i a_k f_i(t_i) f_k(t_k)\big(G^{ret_0}_{FQ_kQ_i}(t,t_k,t_i) + D^{ret_0}_{FQ_iQ_k}(t,t_i,t_k)\big), \qquad (15)$$

où $G^{ret_0}_{FQ_i}(t,t_i)$, $G^{ret_0}_{FQ_kQ_i}(t,t_k,t_i)$, $D^{ret_0}_{FQ_iQ_k}(t,t_i,t_k)$ – fonctions équilibrées de Green :

$$G^{ret_0}_{FQ_i}(t,t_i) = \eta(t-t_i)\frac{1}{i\hbar}\, Sp\{[F^0(t),\, Q^0_i(t_i)]_-\rho_0\}, \qquad (16)$$

$$G^{ret_0}_{FQ_kQ_i}(t,t_k,t_i) = \eta(t-t_k)\,\eta(t-t_i)\frac{1}{(i\hbar)^2}\, Sp\{[[F^0(t),Q^0_k(t_k)]_-\, Q^0_i(t_i)]_-\,\rho_0\}, \qquad (17)$$

$$D^{ret_0}_{FQ_iQ_k}(t,t_i,t_k) = \eta(t-t_i)\eta(t_i-t_k)\frac{1}{(i\hbar)^2}\, Sp\{[F^0(t)[Q_i^0(t_i),Q_k^0(t_k)]_-]_-\rho_0\} \tag{18}$$

et $F^0(t)$, $Q_i^0(t_i)$, $Q_k^0(t_k)$ ont la forme (4).

L'expression (14) coïncide avec le terme linéaire de la théorie des perturbations, mais le terme non-linéaire (15) est plus complet. En effet, la forme explicite de l'expression (15) est la suivante

$$F^{(2)} = \frac{1}{2(i\hbar)^2}\sum_{i,k}\int_{-\infty}^{t} dt_i \int_{-\infty}^{t} dt_k\, e^{\varepsilon(t_i+t_k)} a_i a_k f_i(t_i) f_k(t_k) \langle[[F^0(t),Q_k^0(t_k)]_- Q_i^0(t_i)]_-\rangle_0 + \frac{1}{2(i\hbar)^2}\sum_{i,k}\int_{-\infty}^{t} dt_i \int_{-\infty}^{t_i} dt_k\, e^{\varepsilon(t_i+t_k)} a_i a_k f_i(t_i) f_k(t_k) \langle[F^0(t)[Q_i^0(t_i),Q_k^0(t_k)]_-]_-\rangle_0 \tag{19}$$

Si nous ne tenons pas en compte la corrélation des quantités dans l'intervalle de temps $t_k > t_i$, l'expression (19) se réduit au résultat de la théorie des perturbations

$$F^{(2)} = \frac{1}{2(i\hbar)^2}\sum_{i,k}\int_{-\infty}^{t} dt_i \int_{-\infty}^{t_i} dt_k\, e^{\varepsilon(t_i+t_k)} a_i a_k f_i(t_i) f_k(t_k) \langle[[F^0(t),Q_i^0(t_i)]_- Q_k^0(t_k)]_-\rangle_0 , \tag{20}$$

où nous avons utilisé l'identité entre opérateurs

$$[A[B,C]_-]_- + [C[A,B]_-]_- + [B[C,A]_-]_- = 0 . \tag{21}$$

Cette différence d'avec la théorie des perturbations est encore plus grande pour les termes approximatifs d'ordre supérieur.

Dans le cas $F=J$ (J - opérateur du courant) nous avons

$$\langle J\rangle_a = J^{(1)} + J^{(2)} + \ldots , \tag{22}$$

où $J^{(1)}$, $J^{(2)}$ sont déterminés par les expressions (14), (15).

Utilisons maintenant les résultats obtenus pour expliquer la propriété redresseuse du système.

2/ Pour simplifier, considérons un cas dans lequel le système se trouve sous l'action d'une force

$$F(t) = a\cos\omega t . e^{\varepsilon t} .$$

On peut facilement reconnaître que l'expression du terme linéaire du courant n'est pas liée à la propriété redresseuse([4]). En effet

$$J^{(1)} = -\int_{-\infty}^{t} dt'\, e^{\varepsilon t'} a\cos\omega t' \frac{1}{i\hbar}\langle[F^0(t),Q^0(t')]_-\rangle_0 =$$

$$= -a\cos\omega t\int_{-\infty}^{0} d\tau\, e^{\varepsilon(t+\tau)}\cos\omega\tau \frac{1}{i\hbar}\langle[F,Q^0(\tau)]_-\rangle_0 + a\sin\omega t\int_{-\infty}^{0} d\tau\, e^{\varepsilon(t+\tau)}\sin\omega\tau \frac{1}{i\hbar}\langle[F,Q^0(\tau)]_-\rangle_0 ,$$

c'est à dire cette composante est liée uniquement au courant alternatif. Calculons maintenant le terme non-linéaire $J^{(2)}(t)$ dans le cas donné. En remplaçant les variables, on peut écrire l'expression (19) du courant sous une autre forme

$$J^{(2)}(t) = \frac{1}{2(i\hbar)^2}\int_{-\infty}^{0} dt_3 \int_{t_3}^{0} dt_4\, F(t+t_3)F(t+t_4)$$

$$<\left\{\left[J, \underline{Q}^0(t_4)\right]\underline{Q}^0(t_3)\right\}_{\overset{>}{o}} + \frac{1}{2(i\hbar)^2}\int_{-\infty}^{0} dt_3 \int_{-\infty}^{t_3} dt_4$$

$$F(t+t_3)F(t+t_4)<\left\{\left[J, \underline{Q}^0(t_3)\right]\underline{Q}^0(t_4)\right\}_{\overset{>}{o}} , \qquad (23)$$

où nous avons utilisé l'identité (21). Le premier terme dans (23) est lié à la corrélation des quantités sous la condition $t_k > t_i$, mais le deuxième correspond à l'expression (20) de la théorie des perturbations. L'expression évidente pour $F(t+t_3)F(t+t_4)$ a la forme

$$F(t+t_3)F(t+t_4) = \frac{a^2}{2} e^{\varepsilon(t_3+t_4+2t)}\Big(\cos 2\omega t \cos\omega(t_3+t_4)$$

$$-\sin 2\omega t \sin\omega(t_3+t_4) + \cos\omega(t_3-t_4)\Big).$$

En substituant cette expression dans (23), on peut sortir les termes $\cos 2\omega t$ et $\sin 2\omega t$ des intégrales. Ces composantes correspondent aux réactions variables aux fréquences doubles qui ne sont pas liés à la propriété redresseuse. Il n'y a que le troisième facteur $\cos\omega(t_3-t_4)$ qui soit lié à la propriété redresseuse. Mais d'après [4] l'intégrale suivante est égale à zéro

$$\int_{-\infty}^{0} dt_3 \int_{-\infty}^{t_3} dt_4 \cos\omega(t_3-t_4) e^{\varepsilon(t_3+t_4)} <\left\{\left[J, \underline{Q}^0(t_3)\right] \underline{Q}^0(t_4)\right\}_{\overset{>}{o}} = 0.$$

C'est pourquoi, la composante redresseuse peut être déterminée seulement par l'intégrale suivante

$$\overline{J^{(2)}} = \frac{1}{4}\left(\frac{a}{\hbar}\right)^2 \int_{-\infty}^{0} dt_3 \int_{t_3}^{0} dt_4 \cos\omega(t_3-t_4) e^{\varepsilon(t_3+t_4)}$$

$$<\left\{\left[J, \underline{Q}^0(t_4)\right] \underline{Q}^0(t_3)\right\}_{\overset{>}{o}} .$$

Pour calculer le terme $<\left\{\left[J, \underline{Q}^0(t_4)\right]\underline{Q}^0(t_3)\right\}_{\overset{>}{o}}$, nous employons la représentation énergétique (E - représentation). Après quelques opérations nous recherchons l'expression de la composante redresseuse

$$\overline{J^{(2)}} = \frac{1}{4}\left(\frac{a}{h}\right)^2 \sum_n W_n \iint dE'\, dE'' \left\{\left(\frac{\omega^2-\omega_{E''E_n}\,\omega_{E_nE'}}{(\omega^2-\omega^2_{E''E_n})(\omega^2-\omega^2_{E_nE'})}\right.\right.$$

$$\left. - \frac{\omega_{E_nE'}}{(\omega^2-\omega^2_{E_nE'})\,\omega_{E''E'}}\right) \mathrm{Re}F_2 - \left(\frac{\omega^2-\omega_{E'E''}\,\omega_{E_nE'}}{(\omega^2-\omega^2_{E'E''})(\omega^2-\omega^2_{E_nE'})}\right.$$

$$\left.\left. - \frac{\omega_{E'E''}}{(\omega^2-\omega^2_{E'E''})\,\omega_{E_nE'}}\right) \mathrm{Re}F_1\right\} , \qquad (24)$$

où W_n - poids statistique qui a la forme de la distribution canonique et Re est le symbolde de la partie réelle

$$\omega_{E'E''} = \frac{E' - E''}{\hbar}$$

$$F_1(E) = <E_n|Q|E'><E'|Q|E''><E''|J|E_n> ,$$

$$F_2(E) = <E_n|Q|E'><E'|J|E''><E''|Q|E_n> .$$

Ainsi, l'expression (24) montre que le courant redresseur est proportionnel au carré de l'amplitude de la force qui agit sur le système ($\overline{J^{(2)}} \sim a^2$). Bien plus nous remarquons que dans le cas d'un système hors d'équilibre qui se trouve sous l'action adiabatique des forces extérieures le courant redresseur est lié seulement à la corrélation entre courant et coordonnée aux instants qui satisfont la condition $t_k > t_i$.

Pour conclure l'auteur exprime sa profonde reconnaissance au prof. TERLETSKI Ya.P. pour son aide dans l'accomplissement de ce travail.

RÉFÉRENCES

(1) DOSS K.S.G., AGARWALL H.P., Proc. Indian Acad. Sci. A24, 263 (1951) ; 35, 45 (1952)

(2) BARKER G.C., Trans. symposium of electrode processes- Philadelphia - 1959

(3) DELAHAY P., SENDA M., WEIS C.J., Journ. Amer. Chem. Soc. 83, 312 (1961)

(4) GRAFOV B.M., Electrochimie (URSS) 4, 450 (1968)

(5) GRAFOV B.M., LEVITCH V.G., J.E.T.F. (URSS), 54, 951 (1968)

(6) NGUYEN TANG, Dokl. Acad. Nauk URSS, 251, 1365 (1980).