

Equations pilote décrivant l'évolution d'un petit système S couplé à un grand réservoir R (suite)

G. Contenu physique de l'équation pilote.

Dans ce §, on écrit explicitement l'équation d'évolution des divers éléments de la matrice densité σ_A du petit système, en faisant les 3 approximations décrites au § F. On interprète physiquement ces équations.

① Forme développée de l'équation pilote

- Compte tenu des 3 approximations de F, l'équation d'évolution (IX-32) donne, après projection sur $\langle ij^+ |$:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle ij^+ | \sigma_A(t) \rangle = \hbar \omega_{ij} \langle ij^+ | \sigma_A(t) \rangle + \sum_{\substack{k,l \\ \omega_{kl} \approx \omega_{ij} \approx \omega_0}} \langle ij^+ | R_A^{(2)}(\omega_0 + i\epsilon) | kl^+ \rangle \langle kl^+ | \sigma_A(t) \rangle \quad (X-1)$$

On suppose $t > 0$, ce qui permet de laisser tomber $i\hbar \delta(t) | \sigma_A(0) \rangle$.

R_A a été remplacé par $R_A^{(2)}$ à cause de l'approximation ① de F. Seuls les éléments de σ_A correspondant à des fréquences de Bohr très voisines sont couplés entre eux (approximation ② de F). Enfin, l'équation (IX-32) est remplacé par une équation différentielle à cause de la mémoire très courte de $R_A(t)$ (approximation ③ de F).
Notes cependant que cette mémoire n'est pas infiniment courte puisque l'on garde la dépendance en ω_0 de $R_A^{(2)}(\omega_0 + i\epsilon)$.

- D'après (VIII-9) :

$$\langle ij^+ | \sigma_A(t) \rangle = \text{Tr} (|i\rangle \langle j|)^+ \sigma_A(t) = \text{Tr} (|j\rangle \langle i| \sigma_A(t)) = \langle i | \sigma_A(t) | j \rangle = \sigma_{ij}(t) \quad (X-2)$$

Pour simplifier, on omet l'indice A de σ_A . L'équation (X-1) s'écrit donc :

$$\dot{\sigma}_{ij} = -i\omega_{ij} \sigma_{ij} + \sum_{\substack{k,l \\ \omega_{kl} \approx \omega_{ij} \approx \omega_0}} R_{ijkl}(\omega_0) \sigma_{kl} \quad (X-3)$$

avec $R_{ijkl}(\omega_0) = \frac{1}{i\hbar} \langle ij^+ | R_A^{(2)}(\omega_0 + i\epsilon) | kl^+ \rangle \quad (X-4)$

c-à-d compte tenu de l'expression (IX-37) de $R_A^{(2)}$:

$$R_{ijkl}(\omega_0) = \frac{1}{i\hbar} \langle ij^+ | \mathbb{1}_R | L_{AR} \frac{1}{\hbar\omega_0 + i\epsilon - L_0} L_{AR} | kl^+ \sigma_R(0) \rangle \quad (X-5)$$

- On a : $|\sigma_R(0)\rangle = \sum_{\alpha} p(\alpha) | \alpha \alpha^+ \rangle \quad (X-6)$

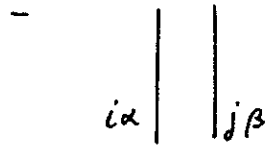
Rappelons que $\sigma_R(0)$ est diagonal dans la base des états propres $\{ | \alpha \rangle \}$ de H_R (cf VIII-38). $p(\alpha)$ qui apparait dans (X-6) est la probabilité pour que le réservoir R soit dans l'état $| \alpha \rangle$. D'autre part (d'après VIII-12) :

$$| \mathbb{1}_R \rangle = \sum_{\beta} | \beta \beta^+ \rangle \quad (X-7)$$

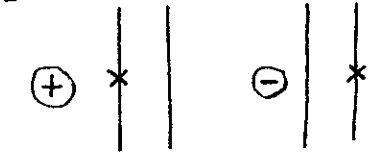
de sorte que finalement :

$$R_{ijkl}(\omega_0) = \frac{1}{i\hbar} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} P(\alpha) \langle ij^+ \beta \beta^+ | L_{AR} \frac{1}{\hbar\omega_0 + i\epsilon - L_0} L_{AR} | k l^+ \alpha \alpha^+ \rangle \quad (X-8)$$

② Représentation diagrammatique de R_{ijkl}

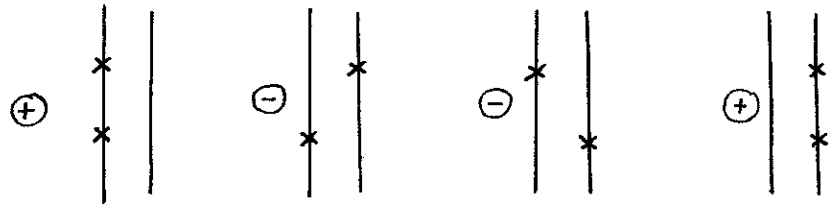


A chaque ket $|ij^+ \alpha \beta^+\rangle$ de \mathcal{L} (qui correspond à l'opérateur $|i\alpha\rangle\langle j\beta|$ de \mathcal{E}) est associé un double trait, le trait de gauche pour $|i\alpha\rangle$, le trait de droite pour $\langle j\beta|$.



A chaque L_{AR} est associé un commutateur (voir VIII-18), donc 2 éléments de matrice de V_{AR} , l'un sur le trait de gauche avec le signe + (action de V_{AR} sur le ket), l'autre sur le trait de droite avec le signe - (action de $-V_{AR}$ sur le bra)

Comme il y a 2 L_{AR} dans X-8, il y a donc 4 diagrammes, 2 avec le signe +, 2 avec le signe -.



A chaque état intermédiaire, est associé un propagateur :

$$\frac{1}{\hbar\omega_0 + i\epsilon - L_0} = \mathcal{P} \frac{1}{\hbar\omega_0 - L_0} - i\pi \delta(\hbar\omega_0 - L_0) \quad (X-9)$$

Dans (X-9) L_0 doit être remplacé par la différence entre les énergies non-perturbées associées au trait de gauche et au trait de droite dans l'état intermédiaire considéré.

Les règles précédentes se généralisent aisément à des termes d'ordre supérieur (8 diagrammes à l'ordre 3, 16 à l'ordre 4, ... 2^N à l'ordre N).

③ Hypothèse simplificatrice

Pour simplifier l'écriture des équations (X-3), nous supposons que A a des niveaux discrets non-dégénérés et que la distance entre 2 niveaux quelconques est grande devant les coefficients de couplage R_{ijkl}

$$|\hbar\omega_{ij}| \gg \hbar R \quad \text{pour } i \neq j \quad (X-10)$$

Dans ce cas, à cause de l'approximation séculaire, les éléments diagonaux σ_{ii} de σ_A , c-à-d les populations des niveaux d'énergie de A, ne sont couplés qu'aux éléments diagonaux et non aux éléments non diagonaux. L'équation (X-3) devient (comme $\omega_0 = 0$):

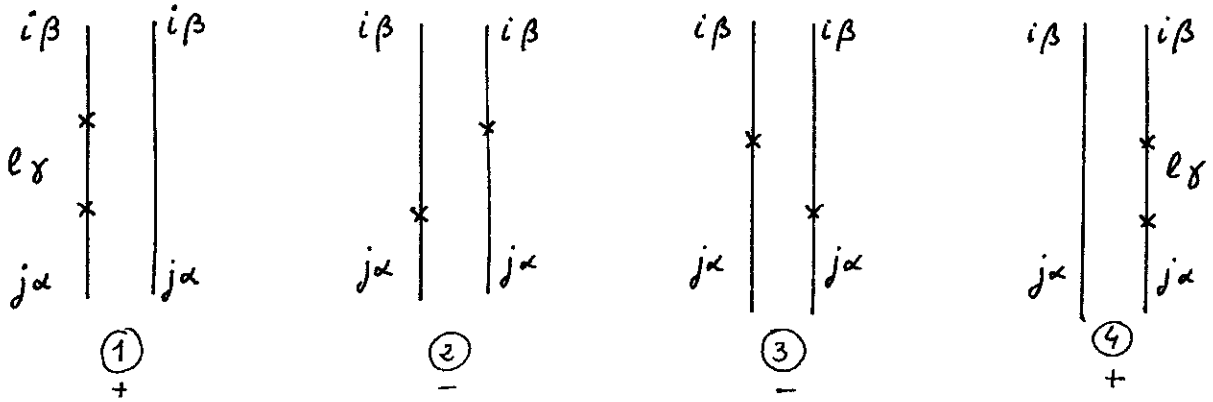
$$\dot{\sigma}_{ii} = \sum_j R_{iijj}(0) \sigma_{jj} \quad (X-11)$$

Un élément non diagonal σ_{ij} de σ_A correspondant à une fréquence de Bohr ω_{ij} non-dégénérée (c-à-d telle qu'il n'existe pas d'autre fréquence de Bohr ω_{kl} telle que $|\omega_{ij} - \omega_{kl}| \lesssim |R|$) n'est couplé qu'à lui-même.

- Si plusieurs éléments non-diagonaux de σ_A correspondent à la même fréquence de Bohr (ou à des fréquences de Bohr très voisines), ils sont complexés entre eux.

④ Equations d'évolution des populations

(i) Calcul de $R_{iijj}(0)$ avec $i \neq j$



- Sur les 4 diagrammes, on a d'après X-8 le même indice α sur les lignes entrantes, le même indice β sur les lignes sortantes. Comme on s'intéresse ici aux populations de A, on a également le même indice j sur les lignes entrantes, i sur les lignes sortantes.

- Sur le diagramme ①, il n'y a aucune interaction sur la ligne de droite. Comme nous supposons ici $i \neq j$, ce diagramme est donc nul. Il en est de même de 4.

- Contribution des diagrammes ② et ③

Ils se déduisent l'un de l'autre par réflexion par rapport à un axe vertical. Les valeurs propres de L_0 dans l'état intermédiaire sont donc opposés dans ② et ③. Les parties principales de (X-9) s'annulent donc quand on ajoute ② et ③ alors que les 2 fonctions S sont égales et se doublent (rappelons qu'ici $\omega_0 = 0$). On obtient alors à partir de X-8 :

$$R_{iijj}^{(0)} = -\frac{1}{i\hbar} (-2i\pi) \sum_{\alpha} \sum_{\beta} p(\alpha) | \langle i\beta | V | j\alpha \rangle |^2 \delta(-\hbar\omega_{ij} - \hbar\omega_{\beta\alpha}) \quad (X-12)$$

avec $i \neq j$

$$\text{Or } \delta(-\hbar\omega_{ij} - \hbar\omega_{\beta\alpha}) = \delta(E_i - E_j + E_{\beta} - E_{\alpha}) = \delta(E_{i\beta} - E_{j\alpha}) \quad (X-13)$$

Si l'on pose $R_{iijj}(0) = \Gamma_{i \leftarrow j} \quad (X-14)$

on a

$$\Gamma_{i \leftarrow j} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} p(\alpha) | \langle i\beta | V | j\alpha \rangle |^2 \delta(E_{i\beta} - E_{j\alpha}) \quad (X-15)$$

(ii) Interprétation physique de $\Gamma_{i \leftarrow j}$

$\Gamma_{i \leftarrow j}$ représente la probabilité par unité de temps (calculée par la règle d'or de Fermi) pour que le système global A+R

faire une transition de l'état initial $|i\alpha\rangle$ (pondéré par la probabilité $p(\alpha)$ de trouver R dans l'état $|\alpha\rangle$) vers un état final quelconque $|j\beta\rangle$ ou A se trouve dans l'état j . La fonction δ exprime la conservation de l'énergie.

$$\underline{|i\alpha\rangle} \quad \Longrightarrow \quad \underline{|j\beta\rangle}$$

$\Gamma_{i \leftarrow j}$ est donc la probabilité par unité de temps pour que A fasse une transition de j vers i sous l'effet du couplage avec R.

(iii) Calcul de $R_{iiii}(0)$

- Faisons $i = j$ dans les lignes entrantes des 4 diagrammes dessinés plus haut.

- ② + ③ se calcule comme plus haut et on obtient

$$\text{②} + \text{③} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} p(\alpha) |\langle i\beta | V | i\alpha \rangle|^2 \delta(E_{i\beta} - E_{i\alpha}) \quad (X-16)$$

- ① et ④ se déduisent eux aussi ^(l'un de l'autre) par réflexion par rapport à un axe vertical. Comme pour ② et ③, les parties principale associées à ① et ④ s'annulent alors que les fonctions δ se doublent. Comme il n'y a aucune interaction sur l'une des 2 lignes, on a $\beta = \alpha$. Si l'on change de notation, en remplaçant α par β , on obtient alors :

$$\text{①} + \text{④} = -\frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\ell} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} p(\alpha) |\langle \ell\beta | V | i\alpha \rangle|^2 \delta(E_{\ell\beta} - E_{i\alpha}) \quad (X-17)$$

- On constate que le terme $\ell = i$ de (X-17) compense exactement (X-16). On a donc finalement, compte tenu de X-15

$$R_{iiii}(0) = - \sum_{\ell \neq i} \Gamma_{\ell \leftarrow i} \quad (X-18)$$

(iv) Equations de Pauli. Interprétation physique.

- En reportant (X-14) et (X-18) dans (X-11), on obtient finalement :

$$\dot{\sigma}_{ii} = - \left(\sum_{\ell \neq i} \Gamma_{\ell \leftarrow i} \right) \sigma_{ii} + \sum_{j \neq i} \Gamma_{i \leftarrow j} \sigma_{jj}$$

(X-19)

- La population du niveau i décroît à cause des transitions de i vers les autres niveaux ℓ , et croît à cause des transitions des autres niveaux j vers le niveau i .

- Etat stationnaire. Bilan détaillé ^(X-19)

Le plus souvent, la solution stationnaire satisfait à l'équation :

$$\sigma_{ii} \Gamma_{j \leftarrow i} = \sigma_{jj} \Gamma_{i \leftarrow j} \quad (X-20)$$

Le nombre de transitions de i vers j compense le nombre de transitions de j vers i (bilan détaillé). On peut cependant trouver des cas où la solution stationnaire de (X-19) ne satisfait pas (X-20).

(V) Cas particuliers d'un réservoir R en équilibre thermodynamique

- Dans ce cas, on a :

$$\frac{P(\alpha)}{P(\beta)} = e^{-(E_\alpha - E_\beta)/kT} \quad (X-21)$$

- Réécrivons (X-15) sous la forme :

$$\Gamma_{i \leftarrow j} = \frac{2\eta}{\hbar} \sum_\alpha \sum_\beta P(\beta) \frac{P(\alpha)}{P(\beta)} |\langle i\beta | V | j\alpha \rangle|^2 \delta(E_{i\beta} - E_{j\alpha}) \quad (X-22)$$

A cause de la fonction δ qui exprime que $E_i + E_\beta = E_j + E_\alpha$, c-à-d que $E_i - E_j = E_\alpha - E_\beta$, on peut écrire :

$$\frac{P(\alpha)}{P(\beta)} = e^{-(E_\alpha - E_\beta)/kT} = e^{-(E_i - E_j)/kT} \quad (X-23)$$

On peut alors sortir $\frac{P(\alpha)}{P(\beta)} = e^{-(E_i - E_j)/kT}$ en dehors de la sommation sur α et β et obtenir après quelques réarrangements

$$\begin{aligned} \Gamma_{i \leftarrow j} &= e^{-(E_i - E_j)/kT} \frac{2\eta}{\hbar} \sum_\beta P(\beta) \sum_\alpha |\langle j\alpha | V | i\beta \rangle|^2 \delta(E_{j\alpha} - E_{i\beta}) \\ &= e^{-(E_i - E_j)/kT} \Gamma_{j \leftarrow i} \end{aligned} \quad (X-24)$$

En d'autres termes :

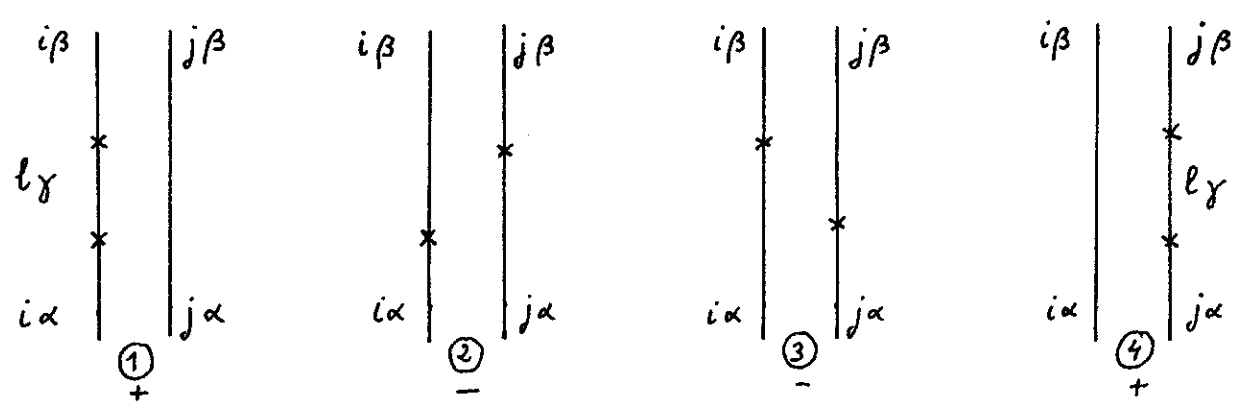
$$e^{-E_i/kT} \Gamma_{j \leftarrow i} = e^{-E_j/kT} \Gamma_{i \leftarrow j} \quad (X-25)$$

L'équation (X-25) n'est autre que le bilan détaillé pour des populations stationnaires $\sigma_{ii}, \sigma_{jj} \dots$ de A proportionnelles à $e^{-E_i/kT}, e^{-E_j/kT} \dots$. On vérifie aisément que ces valeurs de $\sigma_{ii}, \sigma_{jj} \dots$ sont des solutions stationnaires de (X-19) si les $\Gamma_{j \leftarrow i}$ satisfont (X-25).

On voit ainsi comment, en interagissant avec le réservoir R en équilibre à la température T, le petit système A atteint lui-même l'équilibre thermodynamique.

⑤. Evolution d'un élément non diagonal correspondant à une fréquence de Bohr non-dégénérée.

(i) Calcul de $R_{ij} \rho_{ij}(\omega_{ij})$



- Le calcul des 4 diagrammes précédents conduit à l'équation d'évolution suivante pour σ_{ij}

$$\dot{\sigma}_{ij} = -i\omega_{ij} \sigma_{ij} - (\Gamma_{ij} + i\Delta_{ij}) \sigma_{ij} \tag{X-26}$$

- Expression de Γ_{ij}

On trouve que Γ_{ij} est la somme d'une contribution "non-adiabatique" et d'une contribution "adiabatique".

$$\Gamma_{ij} = \Gamma_{ij}^{\text{non adiab.}} + \Gamma_{ij}^{\text{adiab.}} \tag{X-27}$$

avec
$$\Gamma_{ij}^{\text{non adiab.}} = \frac{1}{2} \left[\sum_{l \neq i} \Gamma_{l \leftarrow i} + \sum_{m \neq j} \Gamma_{m \leftarrow j} \right] \tag{X-28}$$

Mathématiquement, $\Gamma_{ij}^{\text{non adiab.}}$ provient des diagrammes ① et ④, plus précisément des fonctions δ associées aux états intermédiaires l, γ de ① et ④ avec $l \neq i$ pour ①, $l \neq j$ pour ④

Quant à $\Gamma_{ij}^{\text{adiab.}}$, il est donné par :

$$\Gamma_{ij}^{\text{adiab.}} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} p(\alpha) \delta(E_{\alpha} - E_{\beta}) \times \left\{ \frac{1}{2} |\langle i\beta | V | i\alpha \rangle|^2 + \frac{1}{2} |\langle j\beta | V | j\alpha \rangle|^2 - \langle i\beta | V | i\alpha \rangle \langle j\alpha | V | j\beta \rangle \right\} \tag{X-29}$$

Les 2 premiers termes du crochet de (X-29) proviennent des fonctions δ associées aux états intermédiaires de ① et ④ avec $l = i$ pour ① et $l = j$ pour ④. (Comme il n'y a aucune interaction sur l'une des 2 lignes de ① et ④ on a $\alpha = \beta$, et on a changé de notations en remplaçant γ par β).

Le dernier terme du crochet de (X-29) représente la somme de ② et ③ (dont les parties principales s'annulent)

Noter la différence de signe entre les 2 premiers termes et le dernier terme du crochet de X-29.

- Expression de Δ_{ij}

On trouve
$$\Delta_{ij} = \Delta_i - \Delta_j \tag{X-30}$$

où
$$\hbar \Delta_i = \mathcal{P} \sum_{l} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} p(\alpha) \frac{|\langle l\beta | V | i\alpha \rangle|^2}{E_{i\alpha} - E_{l\beta}} \tag{X-31}$$

et une expression analogue pour $\hbar \Delta_j$.

$\hbar \Delta_i$ provient de la partie principale associée à l'état intermédiaire de ① (avec aussi bien $l \neq i$ que $l = i$). Rappelons que sur ① et ④, $\alpha = \beta$, de sorte qu'on peut changer de notations et remplacer γ par β . De même $\hbar \Delta_j$ provient de la partie principale associée à l'état intermédiaire de ④

Ni ② ni ③ ne contribuent à Δ_{ij} .

(ii) Interprétation physique

- Γ_{ij} représente l'amortissement de la "cohérence" σ_{ij} entre les niveaux $|i\rangle$ et $|j\rangle$ de A.
- $\Gamma_{ij}^{\text{non adiab.}}$ est la $\frac{1}{2}$ somme des probabilités par unité de temps qu'a le système de quitter i ou j . Un processus arrachant le système de i ou j perturbe en effet l'oscillation de toute grandeur physique sensible à σ_{ij} .
- Interprétation de $\Gamma_{ij}^{\text{adiab.}}$

Le 1^{er} terme du crochet de (X-29) représente une destruction de "cohérence" entre i et j due à une "collision élastique" entre A et R au cours de laquelle A+R transite de $|i\alpha\rangle$ vers $|i\beta\rangle$ (Fig 1a). Cette collision est dite élastique (vis à vis de R) car, comme l'état de A ne change pas au cours de la collision et que l'énergie globale de A+R ne doit évidemment pas changer, on doit avoir $E_\alpha = E_\beta$ [d'où la fonction $\delta(E_\alpha - E_\beta)$ apparaissant dans X-29]. De même le 2^{em} terme du crochet de (X-29) représente l'effet d'une collision élastique de $|j\alpha\rangle$ vers $|j\beta\rangle$ (Fig 1 b).

Fig 1a

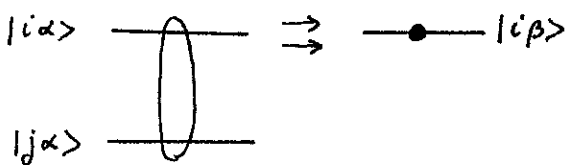
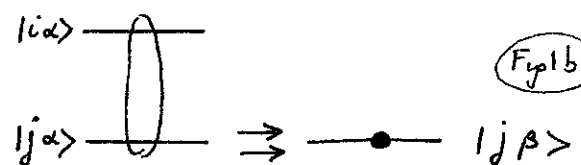
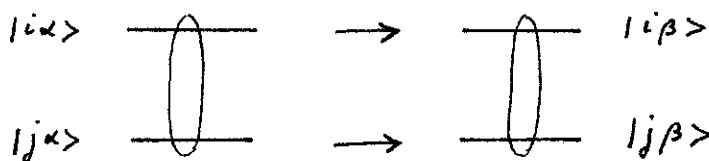


Fig 1b



Le dernier terme du crochet de (X-29) représente une "restitution de cohérence" (changement de signe avec les 2 termes précédents) due à une collision élastique qui transfère une superposition linéaire de $|i\alpha\rangle$ et $|j\alpha\rangle$ vers une superposition linéaire de $|i\beta\rangle$ et $|j\beta\rangle$ (Fig 2).

Fig 2



- Les transitions qui apparaissent dans $\Gamma_{ij}^{\text{non adiab.}}$ sont telles que $E_\beta \neq E_i$ (ou $E_\beta \neq E_j$), d'où l'on déduit: $E_\alpha \neq E_\beta$. Par contre celles qui apparaissent dans $\Gamma_{ij}^{\text{adiab.}}$ sont, comme nous l'avons vu, telles que $E_\alpha = E_\beta$.

C'est là l'origine des dénominations adiabatique et non adiabatique. Comme nous le verrons plus loin, les Γ sont proportionnels à certaines fonctions de corrélation des réservoirs R. Les $\Gamma_{ij}^{\text{adiab.}}$ sont sensibles à la valeur de la T.F. de ces fonctions de corrélation en $\omega = 0$ (fréquence nulle), alors que $\Gamma_{ij}^{\text{non adiab.}}$ est sensible aux valeurs en $\omega \neq 0$ de cette T.F.

- Interprétation de $\hbar \Delta_i$ (voir X-31)

C'est un déplacement (du 2^{em} ordre) des amp. transitionnelles virtuelles

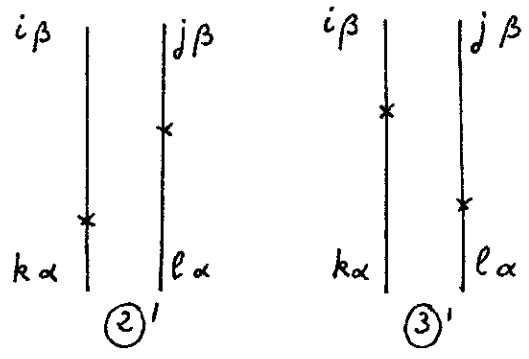
que le système global $A+R$ effectue à partir de $|i\alpha\rangle$ (pondéré par $p(\alpha)$) vers tous les autres états $|l\beta\rangle$. La singularité du dénominateur en $E_{i\alpha} = E_{l\beta}$ est éliminée par la partie principale.

⑥ Evolution d'un ensemble d'éléments non-diagonaux de σ correspondant à une fréquence de Bohr dégénérée

(i) Termes nouveaux par rapport au cas précédent

Les diagrammes du type ① et ④ de la page (X-5) restent les mêmes. Comme il n'y a pas d'interaction sur une ligne, on a forcément les mêmes indices sur les lignes entrantes que sortantes (aussi bien pour A que pour R).

En plus des diagrammes représentés en ② et ③ il faut maintenant ajouter les diagrammes ②' et ③' suivants, où, par



suite de l'approximation séculaire, on ne conserve que les σ_{kl} tels que :

$$|\omega_{ij} - \omega_{kl}| \ll \mathcal{R}$$

Le calcul de ②' + ③' ne présente pas de difficultés (les parties principales s'annulent, les fonctions δ se doublent) et on obtient :

$$\mathcal{R}_{ij\leftarrow kl}(\omega_{ij}) = \Gamma_{ij\leftarrow kl} = \tag{X-32}$$

$$\frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} p(\alpha) \langle i\beta | V | k\alpha \rangle \langle l\alpha | V | j\beta \rangle \delta(E_{k\alpha} - E_{i\beta})$$

D'où l'équation d'évolution suivante pour σ_{ij} :

$$\dot{\sigma}_{ij} = -i\omega_{ij} \sigma_{ij} - (\Gamma_{ij} + i\Delta_{ij}) \sigma_{ij} + \sum_{kl \neq ij} \substack{\Gamma_{ij\leftarrow kl} \\ |\omega_{kl} - \omega_{ij}| \leq \mathcal{R}} \sigma_{kl} \tag{X-33}$$

où les Γ_{ij} et Δ_{ij} sont définis au § 5 et $\Gamma_{ij\leftarrow kl}$ en X-32

(ii) Interprétation physique de $\Gamma_{ij\leftarrow kl}$

$\Gamma_{ij\leftarrow kl}$ correspond à une "collision" entre A et R (non élastique du point de vue de R puisque $E_{\alpha} - E_{\beta} = E_{k} - E_{i} \neq 0$) qui transforme une superposition linéaire de $|k\alpha\rangle$ et $|l\alpha\rangle$ vers une superposition linéaire de $|i\beta\rangle$ et $|j\beta\rangle$ (Fig. 3)

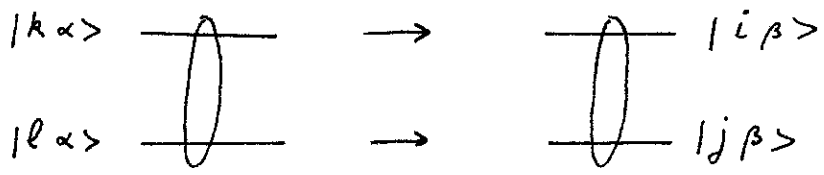


Fig. 3

⑦ Autre forme possible de l'équation pilote

- Dans le § précédent nous avons développé l'équation pilote en considérant l'équation d'évolution de chaque élément de matrice de σ . Pour certaines applications, il peut être utile de garder une forme opératoire de l'équation pilote.

- Pour cela, repartons de (IX-38). Négliger les termes suivants revient à calculer R_A à l'ordre le plus bas (approximation 1 de § F). Remplaçons $\tilde{\sigma}_A(t-\tau)$ par $\tilde{\sigma}_A(t)$ [approximation 3 de courte mémoire de § F]. En revenant de la représentation d'interaction à la représentation de Schrödinger et en utilisant la forme (VIII-58) $V = AR$ de V , on obtient:

$$\frac{d}{dt} \sigma_A = \frac{1}{i\hbar} [H_A, \sigma_A] - \frac{1}{\hbar^2} \text{Tr}_R \int_0^\infty d\tau [AR, [\tilde{A}(-\tau)\tilde{R}(-\tau), \sigma_R(0)\sigma_A(t)]] \quad (X-34)$$

$$\text{où } \tilde{A}(-\tau) = e^{-iH_A\tau/\hbar} A e^{iH_A\tau/\hbar} \quad \tilde{R}(-\tau) = e^{-iH_R\tau/\hbar} R e^{iH_R\tau/\hbar} \quad (X-35)$$

Il faut en fait ne garder que la partie séculaire de X-34 (approx 2 de F)

- Remarque: on peut aussi obtenir (X-34) à partir de (IX-32) en remplaçant $R_A(\tau)$ par $R_A^{(2)}(\tau)$ et en remplaçant $\sigma_A(t-\tau)$ par $e^{iH_A\tau/\hbar} \sigma_A(t)$ [On ne tient compte que de l'évolution non perturbée de A entre t-τ et t.

- La partie relative à R se factorise dans (X-34) et fait intervenir la fonction de corrélation

$$g(\tau) = \text{Tr} \sigma_R(0) R \tilde{R}(-\tau) = \text{Tr} \sigma_R(0) R e^{-iH_R\tau/\hbar} R e^{iH_R\tau/\hbar} \quad (X-36)$$

On voit également apparaître $\text{Tr} \sigma_R(0) \tilde{R}(-\tau) R$. En utilisant l'invariance d'une trace par permutation circulaire et le fait que $[\tilde{R}(-\tau)]^\dagger = \tilde{R}(-\tau)$, on obtient:

$$\text{Tr} \sigma_R(0) \tilde{R}(-\tau) R = [\text{Tr} \sigma_R(0) R \tilde{R}(-\tau)]^* = g^*(\tau) \quad (X-37)$$

Comme il a été annoncé plus haut, le réseau ne se manifeste dans l'équation pilote (X-34) [qui est strictement équivalente aux équations développées étudiées plus haut] que par l'introduction de fonctions de corrélation des grandeurs R qui interviennent dans le couplage entre A et R.

- Explicitons le double commutateur et utilisons (X-36) et (X-37)
On obtient aisément :

$$\frac{d}{dt} \sigma_A(t) = \frac{1}{i\hbar} [H_A, \sigma_A(t)] - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty d\tau \times \left\{ \begin{aligned} &A \tilde{A}(-\tau) \sigma_A(t) g(\tau) + \sigma_A(t) \tilde{A}(-\tau) A g^*(\tau) \\ &- \tilde{A}(-\tau) \sigma_A(t) A g(\tau) - A \sigma_A(t) \tilde{A}(-\tau) g^*(\tau) \end{aligned} \right\} \quad (X-38)$$

les termes de la 2^{ème} ligne correspondent aux diagrammes ① et ④ étudiés plus haut. Dans certains cas, on peut encore simplifier leur expression et les écrire sous forme de commutateurs et d'anticommutateurs (introduction d'un "hamiltonien non-hermitique")

Les termes de la 3^{ème} ligne correspondent aux diagrammes ② et ③ étudiés plus haut. Ils représentent physiquement des transferts.