Equation pilote décrivant l'évolution d'un petit système A couplé à un grand réservoir R

A - Introduction - Opérateur densité réduit du petit système.

- $$\underset{H_A}{(A)} \overset{V}{\longleftrightarrow} \underset{H_R}{(R)}$$

Un petit système A, d'hamiltonien H_A, est couplé par V à un grand "reservoir" R d'hamiltonien H_R. Le problème est de décrire l'évolution de A

Hamiltonien $\qquad H = H_A + H_R + V \qquad$ (VIII-1)

Tous les opérateurs de A commutent avec ceux de R

- Opérateur densité ρ du système global $A+R$

$$i\hbar \frac{d}{dt}\rho = [H, \rho] \qquad \text{(VIII-2)}$$

$$\langle G \rangle = Tr_{A,R}\, G\rho = \sum_{m,\alpha} \langle m,\alpha | G\rho | m,\alpha \rangle \qquad \text{(VIII-3)}$$

Tr_A (Tr_R) : Trace sur les variables de A (R)

$\{|m\rangle\}$: base orthonormée dans l'espace des états $\mathcal{E}_A$ de A (indices latins pour A)

$\{|\alpha\rangle\}$: " " " " $\mathcal{E}_R$ de R (indices grecs pour R)

- Supposons qu'on soit intéressé seulement par des observables G_A de A

$$\langle G_A \rangle = Tr_{A,R}\, G_A\rho = \sum_{\substack{m,\alpha \\ m',\alpha'}} \underbrace{\langle m\alpha | G_A | m'\alpha' \rangle}_{\langle m | G_A | m' \rangle \delta_{\alpha\alpha'}} \langle m'\alpha' | \rho | m\alpha \rangle$$

$$= \sum_{m,m'} \langle m | G_A | m' \rangle \sum_{\alpha} \langle m'\alpha | \rho | m\alpha \rangle \qquad \text{(VIII-4)}$$

A partir de ρ, opérateur de $\mathcal{E}_A \otimes \mathcal{E}_R$, on peut introduire un opérateur σ_A de $\mathcal{E}_A$ défini par :

$$\langle m' | \sigma_A | m \rangle = \sum_{\alpha} \langle m'\alpha | \rho | m\alpha \rangle \qquad \text{(VIII-5)}$$

σ_A est appelé "<u>opérateur densité réduit</u>" de A et est obtenu à partir de ρ par "<u>trace partielle sur R</u>".

$$\rho \Longrightarrow \sigma_A = Tr_R\, \rho \qquad \text{(VIII-6)}$$

De (VIII-4) et (VIII-5) on déduit :

$$\langle G_A \rangle = \sum_{m,m'} \langle m | G_A | m' \rangle \langle m' | \sigma_A | m \rangle = Tr\, G_A \sigma_A \qquad \text{(VIII-7)}$$

Toutes les prévisions relatives aux grandeurs de A peuvent être calculées à partir de l'opérateur densité réduit σ_A dans $\mathcal{E}_A$.

- Si l'on s'intéresse uniquement aux observables de A, il est préférable d'essayer d'obtenir à partir de (VIII-2) une équation d'évolution pour σ_A, plutôt que d'essayer de résoudre (VIII-2), ce qui est beaucoup plus compliqué (puisque VIII-2 donne aussi des informations sur R)

$$\frac{d}{dt}\rho = \frac{1}{i\hbar}[H, \rho] \qquad \Longrightarrow \qquad \frac{d}{dt}\sigma_A = \frac{d}{dt} Tr_R\, \rho = \ ? \qquad \text{(VIII-8)}$$

L'équation donnant $d\sigma_A/dt$ est appelée "<u>équation pilote de A</u>" et décrit la "<u>relaxation</u>" de A sous l'effet du couplage de A avec R.

Il est important de réaliser que, bien que l'évolution de ρ soit décrite par un hamiltonien H, ceci n'est pas en général le cas pour σ_A.

En d'autres termes, il n'est pas possible de trouver un opérateur hermitique $\mathcal{H}_A$ de $\mathcal{E}_A$ tel que $d\sigma_A/dt = [\mathcal{H}_A, \sigma_A]/i\hbar$. Ceci est dû au fait que V dépend à la fois des opérateurs de A et R. Lorsqu'on trace sur R le membre de droite de (VIII-2), on obtient un terme difficile $Tr_R[V,\rho]$ qui ne peut être exprimé simplement en fonction de σ_A. Ce caractère "non-hamiltonien" de l'évolution de σ_A introduit une certaine irreversibilité dans le comportement de A.

- Dans ce chapitre, nous essayons d'établir une équation pilote pour σ_A dans des conditions où un traitement perturbatif de V est possible. De manière plus précise, nous allons montrer que, quand le temps de corrélation τ_c de la force exercée par R sur A est suffisamment court, il est possible de ne considérer qu'un processus d'interaction entre A et R durant ce temps τ_c.

- Auparavant, nous allons montrer qu'on peut réécrire l'équation (VIII-2) comme une équation de Schrodinger ordinaire dans un espace plus grand que l'espace des états $\mathcal{E}$ et appelé espace de Liouville $\mathcal{L}$.

B- Généralités sur l'espace de Liouville

① Définition - Notations.

- Soit $\mathcal{E}$ l'espace des états d'un système quantique. Les opérateurs agissant dans $\mathcal{E}$ forment un espace vectoriel $\mathcal{L}$ appelé espace de Liouville.
- Les vecteurs de $\mathcal{E}$ sont notés $|\cdot\rangle$.
  Les vecteurs de $\mathcal{L}$, c-à-d les opérateurs de $\mathcal{E}$, sont notés $|\ \rangle\rangle$
- Exemples de vecteurs de $\mathcal{L}$

  Operateur densité $\qquad |\rho\rangle\rangle$

  Opérateur $|n\rangle\langle m|$ de $\mathcal{E}$ $\longrightarrow$ vecteur de $\mathcal{L}$ noté $|n\, m^+\rangle\rangle$

② Produit scalaire dans $\mathcal{L}$

(i) Définition

$$\langle\langle B|A\rangle\rangle = Tr\, B^+A \qquad \text{(VIII-9)}$$

(ii) Propriétés

- Linéaire par rapport au ket $|\ \rangle\rangle$, antilinéaire par rapport au bra $\langle\langle\ |$
- $$\langle\langle A|B\rangle\rangle = Tr\, A^+B = \sum_{n,k} \langle u_n|A^+|u_k\rangle\langle u_k|B|u_n\rangle$$
$$= \Big(\sum_{n,k} \langle u_n|B^+|u_k\rangle\langle u_k|A|u_n\rangle\Big)^* = (Tr\, B^+A)^* = \langle\langle B|A\rangle\rangle^*$$

$\hookrightarrow$
$$\langle\langle A|B\rangle\rangle = \langle\langle B|A\rangle\rangle^* \qquad \text{(VIII-10)}$$

- $$\langle\langle A|A\rangle\rangle = Tr\, A^+A = \sum_{k,n} \langle u_k|A^+|u_n\rangle\langle u_n|A|u_k\rangle$$
$$= \sum_{k,n} |\langle u_n|A|u_k\rangle|^2$$

$\hookrightarrow$
$$\langle\langle A|A\rangle\rangle \geq 0 \quad \text{nul si et seulement si } A=0 \qquad \text{(VIII-11)}$$

Remarque. $\{|n\rangle\}$ étant une base orthonormée de $\mathcal{E}$, soit $|1\rangle\rangle$ le vecteur de $\mathcal{L}$ défini par

$$|1\rangle\rangle = \sum_n |n, n^+\rangle\rangle \qquad \text{(VIII-12)}$$

$$\langle\langle 1|A\rangle\rangle = Tr \sum_n |n\rangle\langle n|\, A = Tr\, A \qquad \text{(VIII-13)}$$

③ Exemple de base orthonormée de $\mathcal{L}$

– $\{|n>\}$ étant une base orthonormée de $\mathcal{E}$, tout opérateur de $\mathcal{E}$ peut être développé sur les $|n><m|$

$$A = \sum_{n,m} A_{nm} \, |n><m| \qquad \text{(VIII-14)}$$

– Tous les vecteurs de $\mathcal{L}$ peuvent donc être développés sur le $|n\, m^+\gg$

$$A = \sum_{n,m} A_{nm} \, |n, m^+\gg \qquad \text{(VIII-15)}$$

les vecteurs de $\mathcal{L}$ sont repérés par 2 indices.

–

$$\ll n'm'^+ | n\, m^+ \gg = \mathrm{Tr}\, (|n'><m'|)^+ |n><m| = \mathrm{Tr}\, |m'>\overbrace{<n'|n>}^{\delta_{n'n}}<m|$$

$$= \delta_{n'n} \, \mathrm{Tr}\, |m'><m| = \delta_{n'n} <m|m'> = \delta_{n'n}\, \delta_{m'm} \qquad \text{(VIII-16)}$$

$\{|n\, m^+\gg\}$ est donc une base orthonormée de $\mathcal{L}$

④ Opérateurs de $\mathcal{L}$

Un opérateur de $\mathcal{L}$ fait correspondre à un vecteur de $\mathcal{L}$, c-à-d à un opérateur de $\mathcal{E}$, un autre vecteur de $\mathcal{L}$, c-à-d un autre opérateur de $\mathcal{E}$. Les opérateurs $\mathcal{O}$ de $\mathcal{L}$ sont repérés par 4 indices

$$\ll n'm'^+ | \mathcal{O} | n\, m^+ \gg = \mathcal{O}_{n'm', nm} \qquad \text{(VIII-17)}$$

⑤ Exemple important d'opérateur de $\mathcal{L}$: Opérateur de Liouville L

(i) Définition.

A partir de l'opérateur hamiltonien H agissant dans $\mathcal{E}$, on définit l'opérateur de Liouville L agissant dans $\mathcal{L}$. L est défini par son action sur n'importe quel vecteur $|\varphi\gg$ de $\mathcal{L}$ (φ est un opérateur de $\mathcal{E}$)

$$\boxed{L\,|\varphi\gg \; = \; |[H,\varphi]\gg \; = \; |H\varphi - \varphi H\gg} \qquad \text{(VIII-18)}$$

(ii) Intérêt de L.

– L'équation d'évolution de ρ, VIII-2, peut être réécrite dans $\mathcal{L}$, compte tenu de (VIII-18), sous la forme

$$\boxed{i\hbar \frac{d}{dt} |\rho\gg \; = \; L\,|\rho\gg} \qquad \text{(VIII-19)}$$

qui ressemble à une équation de Schrödinger ordinaire.

– De même l'équation d'évolution d'une observable A de $\mathcal{E}$, dans le point de vue de Heisenberg

$$i\hbar \frac{d}{dt} A = [A, H] \qquad \text{(VIII-20)}$$

peut se réécrire

$$i\hbar \frac{d}{dt} |A\gg \; = - L\,|A\gg \qquad \text{(VIII-21)}$$

Noter la différence de signe entre (VIII-19) et (VIII-21).

(iii) Hermiticité de L.

$$\ll B|L|A\gg = \ll B|HA - AH\gg = \mathrm{Tr}\, B^+HA - \mathrm{Tr}\, B^+AH \qquad \text{(VIII-22)}$$

$$\ll A|L|B\gg = \ll A|HB - BH\gg = \mathrm{Tr}\, A^+HB - \mathrm{Tr}\, A^+BH \qquad \text{(VIII-23)}$$

Or $\quad \mathrm{Tr}\, A^+HB = \mathrm{Tr}\, A^+H^+B \; (\text{car } H = H^+) = \mathrm{Tr}\, (HA)^+B = \ll HA|B\gg$

$$= \ll B|HA\gg^* = (\mathrm{Tr}\, B^+HA)^* \qquad \text{(VIII-24)}$$

De même

$$\mathrm{Tr}\, A^+BH = \mathrm{Tr}\, HA^+B = \mathrm{Tr}\, H^+A^+B = \mathrm{Tr}(AH)^+B = \langle\langle AH \mid B \rangle\rangle$$
$$= \langle\langle B \mid AH \rangle\rangle^* = (\mathrm{Tr}\, B^+AH)^* \qquad \text{(VIII-25)}$$

En reportant (VIII-24) et (VIII-25) dans (VIII-22) et (VIII-23), on obtient :

$$\langle\langle B \mid L \mid A \rangle\rangle = (\langle\langle A \mid L \| B \rangle\rangle)^* \qquad \forall\; A, B \qquad \text{(VIII-26)}$$

et donc

$$L = L^+$$

- généralisation : à tout opérateur hermitique G de $\mathcal{E}$, on peut associer un opérateur hermitique $\mathcal{G}$ de $\mathcal{L}$ par

$$\mathcal{G} \mid \rho \rangle\rangle = \mid [G, \rho] \rangle\rangle \qquad \text{(VIII-27)}$$

On peut ainsi introduire les opérateurs impulsion, moment cinétique dans $\mathcal{L}$.

(iv) Forme de L dans la base $|n\, m^+\rangle\rangle$ construite à partir des états propres de H

$$H \mid n \rangle = E_n \mid n \rangle \qquad \text{(VIII-28)}$$

$$L \mid n, m^+ \rangle\rangle = \mid (H \mid n \rangle\langle m \mid - \mid n \rangle\langle m \mid H) \rangle\rangle$$
$$= \mid (E_n - E_m) \mid n \rangle\langle m \mid \rangle\rangle = \hbar\omega_{nm} \mid n\, m^+ \rangle\rangle \qquad \text{(VIII-29)}$$

les valeurs propres de L sont les fréquences de Bohr du système (à $\hbar$ près), les vecteurs propres les $|n\, m^+\rangle\rangle$

$$\langle\langle n' m'^+ \mid L \mid n\, m \rangle\rangle = \delta_{n'n}\, \delta_{m'm}\, \hbar\, \omega_{nm} \qquad \text{(VIII-30)}$$

(v) Intégration de l'équation de Liouville lorsque H est indépendant du temps

- Solution de $i\hbar \frac{d}{dt} \mid \psi(t) \rangle = H \mid \psi(t) \rangle$ lorsque H est indépendant de t

$$\mid \psi(t) \rangle = e^{-iHt/\hbar} \mid \psi(0) \rangle \qquad \text{(VIII-31)}$$

- On en déduit

$$\rho(t) = \mid \psi(t) \rangle\langle \psi(t) \mid = e^{-iHt/\hbar} \mid \psi(0) \rangle\langle \psi(0) \mid e^{iHt/\hbar} \qquad \text{(VIII-32)}$$

relation vraie non seulement pour un cas pur mais un mélange statistique

$$\rho(t) = e^{-iHt/\hbar}\, \rho(0)\, e^{iHt/\hbar} \qquad \text{(VIII-33)}$$

- D'autre part, la solution de $i\hbar \frac{d}{dt} \mid \rho \rangle\rangle = L \mid \rho \rangle\rangle$ pour L indépendant du temps est

$$\mid \rho(t) \rangle\rangle = e^{-iLt/\hbar} \mid \rho(0) \rangle\rangle \qquad \text{(VIII-34)}$$

En comparant (VIII-33) et (VIII-34), on obtient

$$\boxed{e^{-iLt/\hbar} \mid \rho \rangle\rangle = \mid e^{-iHt/\hbar}\, \rho\, e^{iHt/\hbar} \rangle\rangle} \qquad \text{(VIII-35)}$$

- Autre démonstration. De (VIII-18), on déduit :

$$L \mid \rho \rangle\rangle = \mid [H, \rho] \rangle\rangle$$
$$L^2 \mid \rho \rangle\rangle = \mid [H, [H, \rho]] \rangle\rangle$$
$$\vdots$$
$$L^n \mid \rho \rangle\rangle = \mid [H, [H, \cdots [H, \rho] \cdots] \rangle\rangle \qquad n \text{ commutateurs emboîtés}$$

de sorte qu'on peut écrire

$$e^{-iLt/\hbar} \mid \rho \rangle\rangle = \sum_n \frac{1}{n!} \left(-\frac{it}{\hbar}\right)^n L^n \mid \rho \rangle\rangle$$
$$= \sum_n \frac{1}{n!} \left(-\frac{it}{\hbar}\right)^n \mid [H, [H, \cdots [H, \rho] \cdots] \rangle\rangle = e^{-iHt/\hbar}\, \rho\, e^{iHt/\hbar} \qquad \text{(VIII-36)}$$

C - Etablissement de l'équation d'évolution de σ_A.

① Etat initial à $t=0$

Nous ferons 2 hypothèses sur cet état initial

Hypothèse 1 : L'opérateur densité du système global est factorisé à $t=0$

$$\rho(0) = \sigma_A(0) \otimes \sigma_R(0) \tag{VIII-37}$$

Nous verrons plus loin que cette hypothèse n'est pas très restrictive.

Hypothèse 2 : $\sigma_R(0)$ commute avec H_R

$$[\sigma_R(0), H_R] = 0 \tag{VIII-38}$$

$\sigma_R(0)$ et H_R peuvent donc être simultanément diagonalisés. Un exemple important est celui d'un réservoir en équilibre thermodynamique pour lequel on a $\sigma_R(0) \sim e^{-H_R/kT}$

② Introduction d'un opérateur de projection P dans l'espace de Liouville $\mathcal{L}$

(i) Définition de P

- A tout vecteur $|\rho\gg$ de l'espace de Liouville du système global $\mathcal{L}_A \otimes \mathcal{L}_R$, P associe un autre vecteur par la relation :

$$P|\rho\gg = |\sigma_R(0) \otimes Tr_R\, \rho \gg \tag{VIII-39}$$

On prend la trace sur R de ρ, ce qui donne un opérateur de $\mathcal{E}_A$, c-à-d un vecteur de $\mathcal{L}_A$, puis on multiplie ce vecteur de $\mathcal{L}_A$ par le vecteur $\sigma_R(0)$ de $\mathcal{L}_R$.

- Calculons $P^2|\rho\gg$

$$P^2|\rho\gg = P(P|\rho\gg) = |\sigma_R(0) \otimes Tr_R[\sigma_R(0)\otimes Tr_R\,\rho]\gg$$
$$= \left(Tr_R\, \sigma_R(0)\right) |\sigma_R(0) \otimes Tr_R\, \rho\gg = \left(Tr_R\,\sigma_R(0)\right) P|\rho\gg \tag{VIII-40}$$

Si, comme nous le supposons à partir de maintenant

$$Tr_R\, \sigma_R(0) = 1 \tag{VIII-41}$$

on a

$$\boxed{P^2 = P} \tag{VIII-42}$$

P est un projecteur.

Si l'on pose :
$$\mathcal{Q} = 1 - P \tag{VIII-43}$$
on déduit de (VIII-42) :
$$P\mathcal{Q} = \mathcal{Q}P = 0 \qquad \mathcal{Q}^2 = \mathcal{Q} \tag{VIII-44}$$

- Remarque : Ecriture de P en notations de Dirac

D'après (VIII-13), on a :
$$Tr_R\,\rho = \ll 1_R|\rho\gg \tag{VIII-45}$$

$|1_R\gg$ appartient à $\mathcal{L}_R$ (c'est l'opérateur unité de $\mathcal{E}_R$), alors que ρ appartient à $\mathcal{L}_A \otimes \mathcal{L}_R$. Le produit scalaire d'un vecteur de $\mathcal{L}_A\otimes\mathcal{L}_R$ par un vecteur de $\mathcal{L}_R$ donne un vecteur de $\mathcal{L}_A$. Donc, on peut écrire :

$$P = |\sigma_R(0)\gg\ll 1_R| \tag{VIII-46}$$

On a bien en effet $P|\rho\rangle = |\sigma_R(0)\gg\overbrace{\ll 1_R|\rho\gg}^{Tr_R\,\rho} = |\sigma_R(0)\otimes Tr_R\,\rho\gg$.

On voit à partir de (VIII-46) que $P^+ = |1_R\gg\ll\sigma_R(0)| \neq P$. P n'est donc pas hermitique (ce n'est pas un projecteur orthogonal)

(ii) Intérêt de P.

Si, en appliquant les projecteurs P et 1-P à l'équation de Liouville (VIII-19), on arrive à obtenir une équation d'évolution pour $P|\rho\gg$, on aura du même coup trouvé l'équation d'évolution de $\sigma_A(t) = \mathrm{Tr}_R\, \rho(t)$, puisque l'autre partie de $P|\rho\gg$, $\sigma_R(0)$, n'évolue pas.

C'est ce que nous ferons au § 4. Auparavant, précisons les hypothèses sur L ainsi que les relations de commutation de L et P.

3) Opérateur de Liouville L du système global.

Comme $H = H_A + H_R + V_{AR}$, on a :

$$L = L_A + L_R + L_{AR} \tag{VIII-47}$$

(i) Montrons tout d'abord que L_A et P commutent.

Comme L_A et P sont linéaires et que tout vecteur de $\mathcal{L}_A \otimes \mathcal{L}_R$ est une somme de produits $|\rho_A \otimes \rho_R\gg$ d'un vecteur de $\mathcal{L}_A$ par un vecteur de $\mathcal{L}_R$, il suffit de comparer l'action du $|\rho_A \otimes \rho_R\gg$ de PL_A et $L_A P$

$$P L_A |\rho_A \otimes \rho_R\gg = P|(L_A\rho_A)\otimes\rho_R\gg = (\mathrm{Tr}_R\,\rho_R)\,|(L_A\rho_A)\otimes\sigma_R(0)\gg \tag{VIII-48}$$

$$L_A P|\rho_A\otimes\rho_R\gg = (\mathrm{Tr}_R\,\rho_R)\,L_A|\rho_A\otimes\sigma_R(0)\gg = (\mathrm{Tr}_R\,\rho_R)\,|(L_A\rho_A)\otimes\sigma_R(0)\gg \tag{VIII-49}$$

On en déduit

$$P L_A = L_A P \tag{VIII-50}$$

(ii) Etudions maintenant PL_R et $L_R P$.

- $$P L_R|\rho_A\otimes\rho_R\gg = P|\rho_A\otimes(L_R\rho_R)\gg = (\mathrm{Tr}_R\, L_R\rho_R)\,|\rho_A\otimes\sigma_R(0)\gg \tag{VIII-51}$$

Or, d'après (VIII-18), $L_R\rho_R = [H_R, \rho_R]$. Comme la trace d'un commutateur est nulle, $\mathrm{Tr}_R L_R \rho_R = 0$, et par suite :

$$P L_R = 0 \tag{VIII-52}$$

- $$L_R P|\rho_A\otimes\rho_R\gg = (\mathrm{Tr}_R\,\rho_R)\,L_R|\rho_A\otimes\sigma_R(0)\gg = (\mathrm{Tr}_R\,\rho_R)\,|\rho_A\otimes L_R\sigma_R(0)\gg$$
$$= (\mathrm{Tr}_R\,\rho_R)\,|\rho_A\otimes[H_R,\sigma_R(0)]\gg \tag{VIII-53}$$

D'après l'hypothèse 2 sur $\sigma_R(0)$, $L_R\sigma_R(0) = [H_R, \sigma_R(0)] = 0$ (voir VIII-38) et par suite

$$L_R P = 0 \tag{VIII-54}$$

(VIII-52) est toujours vrai. (VIII-54) ne l'est que si H_R et $\sigma_R(0)$ commutent.

(iii) Hypothèse 3 sur V_{AR}

- Nous supposons que :

$$\mathrm{Tr}_R\,(V_{AR}\,\sigma_R(0)) = 0 \tag{VIII-55}$$

- Interprétation : $\mathrm{Tr}_R\,(V_{AR}\,\sigma_R(0))$ est un opérateur de $\mathcal{E}_A$ qui représente l'énergie de A dans le potentiel moyen exercé par R sur A lorsque R est dans l'état décrit par $\sigma_R(0)$ (analogue à un "potentiel de Hartree"). Nous supposons donc ici que ce potentiel moyen est nul. Si ce n'était pas le cas, il serait facile de rajouter à l'équation pilote, un commutateur décrivant l'effet de ce potentiel de Hartree.
- Mathématiquement, (VIII-55) est réalisé si V_{AR} n'a pas d'éléments diagonaux dans la base où $\sigma_R(0)$ et H_R sont diagonaux. Dans le cas de l'émission spontanée par exemple, V_{AR} est une combinaison linéaire d'opérateurs a et a^+ qui n'ont pas d'éléments diagonaux dans la base des nombres d'occupations ($\sigma_R(0) = |0\rangle\langle 0|$).

(iv) Conséquence de cette hypothèse 3

Montrons que

$$P L_{AR} P = 0 \tag{VIII-56}$$

$$P L_{AR} P \, |\rho_A \otimes \rho_R \gg = (Tr_R \rho_R) \, P L_{AR} \, |\rho_A \otimes \sigma_R(0) \gg =$$

$$= (Tr_R \rho_R) \, P \, | [V_{AR}, \rho_A \otimes \sigma_R(0)] \gg =$$

$$= (Tr_R \rho_R) \, | Tr_R \left(V_{AR} \, \rho_A \, \sigma_R(0) - \rho_A \, \sigma_R(0) \, V_{AR} \right) \otimes \sigma_R(0) \gg \qquad \text{(VIII-57)}$$

Or, $\quad Tr_R \, V_{AR} \, \rho_A \, \sigma_R(0) = \left(Tr_R \left(V_{AR} \, \sigma_R(0) \right) \right) \rho_A = 0$ d'après (VIII-55)

$\quad Tr_R \, \rho_A \, \sigma_R(0) \, V_{AR} = \rho_A \, Tr_R \left(\sigma_R(0) \, V_{AR} \right) = \rho_A \, Tr_R \left(V_{AR} \, \sigma_R(0) \right) = 0$ d'après (VIII-55)

on en déduit (VIII-56)

(V) Hypothèse 4 sur V_{AR}

V_{AR} est un produit, ou une somme de produits, d'opérateurs de A et de R

$$V = A \cdot R \qquad \left(\text{ou} \quad V = \sum_p A^p R^p \right) \qquad \text{(VIII-58)}$$

4) Equation d'évolution de $P\rho$

– Appliquons les 2 opérateurs P et $1 - P = \wp$ à gauche à l'équation de Liouville (VIII-19). En insérant $P + \wp = 1$ entre L et ρ, on obtient :

$$\begin{cases} i\hbar \dfrac{d}{dt} \underline{P\rho} = P L \underline{P\rho} + P L \underline{\wp\rho} & \text{(VIII-59)} \\[2mm] i\hbar \dfrac{d}{dt} \underline{\wp\rho} = \wp L \underline{P\rho} + \wp L \underline{\wp\rho} & \text{(VIII-60)} \end{cases}$$

c-à-d un système de 2 équations différentielles couplées pour $P\rho$ et $\wp\rho$.

– Commençons par intégrer (VIII-60). Si l'on pose

$$\wp\rho(t) = e^{-i\wp L t/\hbar} \, \sigma(t) \qquad \text{(VIII-61)}$$

on obtient pour σ l'équation :

$$i\hbar \, \dot{\sigma}(t) = e^{i\wp L t/\hbar} \, \wp L P \rho(t) \qquad \text{(VIII-62)}$$

En intégrant (VIII-62) et en reportant la solution dans (VIII-61), on obtient

$$\wp\rho(t) = e^{-i\wp L t/\hbar} \, \wp\rho(0) + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t d\tau \, e^{-i\wp L \tau/\hbar} \, \wp L P \, \rho(t-\tau) \qquad \text{(VIII-63)}$$

où l'on a posé $\tau = t - t'$

L'équation (VIII-63) permet de calculer $\wp\rho(t)$ si l'on connaît $\wp\rho(0)$ et $P\rho$ entre 0 et t.

– Reportons alors (VIII-63) dans (VIII-59). Le 1er terme du 2ème membre de (VIII-59) peut être réécrit, compte tenu de (VIII-50), (VIII-52) (VIII-54) et (VIII-56) sous la forme $P(L_A + L_R + L_{AR}) P\rho = P(L_A + L_R) P\rho = L_A P\rho$. On obtient ainsi :

$$i\hbar \frac{d}{dt} P\rho(t) = L_A P\rho(t) + P L e^{-i\wp L t/\hbar} \, \wp\rho(0)$$

$$+ \frac{1}{i\hbar} \int_0^t d\tau \, P L e^{-i\wp L \tau/\hbar} \, \wp L P \, \rho(t-\tau) \qquad \text{(VIII-64)}$$

– Le 1er terme de (VIII-64) représente l'évolution propre non perturbée de $P\rho$ sous l'effet de L_A. Comme $L_R P = 0$, on peut aussi le réécrire sous la forme $(L_A + L_R) P\rho = L_0 P\rho$ où l'on pose

$$L_0 = L_A + L_R \qquad \text{(VIII-65)}$$

Il est commode d'éliminer ce terme en passant en <u>représentation d'interaction</u>, c-à-d en posant

$$P\rho(t) = e^{-iL_0 t/\hbar}\, P\tilde{\rho}(t) \qquad \text{(VIII-66)}$$

l'équation (VIII-64) devient alors :

$$i\hbar \frac{d}{dt} P\tilde{\rho}(t) = e^{iL_0 t/\hbar}\, P L\, e^{-i\mathcal{Q}Lt/\hbar}\, \mathcal{Q}\rho(0)$$
$$+ \frac{1}{i\hbar}\int_0^t d\tau\, e^{iL_0 t/\hbar}\, PL\, e^{-i\mathcal{Q}L\tau/\hbar}\, \mathcal{Q}L\, e^{-iL_0(t-\tau)/\hbar}\, P\tilde{\rho}(t-\tau) \qquad \text{(VIII-67)}$$

– Le 1er terme du 2ème membre de (VIII-67) dépend des conditions initiales (terme inhomogène).

Comme nous supposons ici, d'après (VIII-37), que $\rho(0) = \sigma_A(0) \otimes \rho_R(0)$ on a $P\rho(0) = \rho(0)$ et par suite $\mathcal{Q}\rho(0) = (1-P)\rho(0) = 0$. Ce terme s'annule donc.

Il faudrait le garder pour étudier l'évolution de $P\rho$ dans des conditions où l'état initial ne satisfait pas à la condition de factorisation (VIII-37).

– En développant en série l'exponentielle $e^{-i\mathcal{Q}L\tau/\hbar}$ du 2ème terme de (VIII-67), on voit que les 2 L qui apparaissent dans l'intégrale sont entre P et $\mathcal{Q}$: $PL\mathcal{Q}$ pour le 1er, $\mathcal{Q}LP$ pour le 2ème [P commute avec L_0]. Comme L_A et L_R commutent avec P et que $P\mathcal{Q} = 0$, on peut remplacer ces 2 L par L_{AR}. On obtient ainsi finalement.

$$\boxed{\frac{d}{dt} P\tilde{\rho}(t) = \int_0^t d\tau\, K(t,\tau)\, P\tilde{\rho}(t-\tau)} \qquad \text{(VIII-68)}$$

où le "noyau" $K(t,\tau)$ est donné par

$$K(t,\tau) = -\frac{1}{\hbar^2}\, e^{iL_0 t/\hbar}\, P L_{AR}\, e^{-i\mathcal{Q}L\tau/\hbar}\, \mathcal{Q} L_{AR}\, P\, e^{-iL_0(t-\tau)/\hbar} \qquad \text{(VIII-69)}$$

En conclusion, l'évolution de $P\tilde{\rho}(t)$ est décrite par une <u>équation intégrodifférentielle</u> de noyau $K(t,\tau)$. Cette conclusion est rigoureuse une fois que les 3 hypothèses (VIII-37), (VIII-38) et (VIII-55) sur l'état initial sont supposées satisfaites.

– <u>Autre manière d'écrire le noyau</u>.

Comme $\mathcal{Q}$ figure à droite de $e^{-i\mathcal{Q}L\tau/\hbar}$ on voit, en développant cette exponentielle en série, qu'on peut remplacer $e^{-i\mathcal{Q}L\tau/\hbar}$ par $e^{-i\mathcal{Q}L\mathcal{Q}\tau/\hbar}$. D'autre part, comme τ est > 0, on peut d'après (II-23) écrire :

$$e^{-i\mathcal{Q}L\mathcal{Q}\tau/\hbar} = -\frac{1}{2\pi i}\int_{-\infty}^{+\infty} dE\, \frac{e^{-iE\tau/\hbar}}{E + i\varepsilon - \mathcal{Q}L\mathcal{Q}} \qquad \text{(VIII-70)}$$

de sorte que l'on peut finalement mettre (VIII-69) sous la forme :

$$K(t,\tau) = \frac{1}{2\pi i \hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dE \; e^{iL_0 t/\hbar} \; P \, \mathcal{R}(E+i\varepsilon) \, P \, e^{-iE\tau/\hbar} \; e^{-iL_0(t-\tau)/\hbar} \tag{VIII-71}$$

où $\mathcal{R}(E+i\varepsilon)$ est donné par :

$$\mathcal{R}(E+i\varepsilon) = L_{AR} + L_{AR} \, \mathcal{Q} \, \frac{1}{E+i\varepsilon - \mathcal{Q}L_0\mathcal{Q} - \mathcal{Q}L_{AR}\mathcal{Q}} \, \mathcal{Q} \, L_{AR} \tag{VIII-72}$$

(On a utilisé $P L_{AR} P = 0$ pour rajouter L_{AR} dans VIII-72).
On notera l'analogie entre cet opérateur $\mathcal{R}$ de l'espace de Liouville et l'opérateur R de l'espace des états introduit en VI-11

(5) Etat de R à l'instant t

Si l'on arrive à résoudre (VIII-68), on connait $P\rho(t)$ c-à-d $\sigma_A(t)$ à tout instant t, c-à-d encore l'état du système A à tout instant t.

Pour connaître l'état de R, il faut tracer $\rho(t)$ par rapport à A

$$Tr_A \, \rho(t) = Tr_A \, P\rho(t) + Tr_A \, \mathcal{Q}\rho(t) \tag{VIII-73}$$

Comme, d'après (VIII-39), $P\rho(t) = \sigma_R(0) \, Tr_R \, \rho(t) = \sigma_R(0) \, \sigma_A(t)$

on a $Tr_A \, P\rho(t) = \sigma_R(0) \, Tr_A \, \sigma_A(t) = \sigma_R(0)$.

En utilisant l'expression (VIII-63) de $\mathcal{Q}\rho(t)$ et le fait que $\mathcal{Q}\rho(0) = 0$, on a finalement

$$\sigma_R(t) = Tr_A \, \rho(t) = \sigma_R(0) + \frac{1}{i\hbar} Tr_A \int_0^t d\tau \; e^{-i\mathcal{Q}L\tau/\hbar} \, \mathcal{Q} L P \rho(t-\tau) \tag{VIII-74}$$

Si l'on connait $P\rho(t-\tau)$ après avoir résolu (VIII-68), on peut alors à partir de (VIII-74), étudier les modifications de $\sigma_R(t)$ par rapport à $\sigma_R(0)$.