# L'équation pilote et les équations de Langevin-Mori pour un petit système S couplé à un grand réservoir R

## Introduction

- Pour étudier l'évolution d'un système quantique, 2 points de vue sont possibles : point de vue de Schrödinger (vecteur d'état, ou plus généralement opérateur densité, variable, observables fixes) ; point de vue de Heisenberg (opérateur densité fixe, observables variables).

- Un des premiers buts de ce chapitre est de montrer qu'il existe entre les équations de Langevin-Mori et l'équation pilote le même lien qu'entre le point de vue de Heisenberg et celui de Schrödinger.
Plus précisément, on démontre, purement algébriquement, au § 1, qu'à toute "réduction" des équations de Heisenberg utilisant un projecteur P, on peut associer une réduction de l'équation de Schrödinger utilisant le projecteur adjoint $P^+$, l'équivalence des 2 équations réduites ainsi obtenues pour l'évolution des valeurs moyennes apparaissant de manière manifeste.

Dans l'appendice A (page II-8) sont regroupées les notions essentielles sur l'espace de Liouville utilisées pour un tel calcul. On y démontre en particulier un résultat nouveau par rapport aux cours antérieurs, à savoir que tout produit scalaire peut s'exprimer en fonction d'un produit scalaire particulièrement simple, dit de Hilbert-Schmidt. On peut donc, quel que soit le problème physique étudié, utiliser le produit scalaire de Hilbert-Schmidt, ce qui conduit en contre-partie à considérer des projecteurs non nécessairement orthogonaux ($P \neq P^+$).

- Pour donner un contenu physique aux équations réduites ainsi obtenues, il faut préciser le problème physique étudié et procéder à un choix judicieux des projecteurs P et $P^+$. C'est ce qui est fait au § 2.
On considère ici le problème d'un petit système S, initialement hors d'équilibre, faiblement couplé à un grand réservoir R lui-même en équilibre.
Si l'on s'intéresse uniquement aux observables de S, leur valeur moyenne peut se calculer au moyen d'un opérateur densité réduit $\sigma(t)$ obtenu par trace partielle par rapport à R de l'opérateur densité $\rho(t)$ du système global R+S. Le passage de $\rho(t)$ à $\sigma(t)$ peut s'exprimer comme résultant de l'action d'un projecteur $P^+$ sur $\rho(t)$. La réduction de l'équation de Schrödinger pour $\rho(t)$ au moyen de $P^+$ conduit à une équation intégrodifférentielle pour $\sigma(t)$, appelée équation pilote, et qui contient toute l'information sur l'évolution de S (voir aussi cours 1975-76)

Ayant ainsi identifié $P^+$, on en déduit quel projecteur $P = (P^+)^+$ il faut choisir pour réduire les équations de Heisenberg. On montre que l'action de P sur une observable quelconque revient à prendre la moyenne sur le réservoir de cette observable. La réduction des équations de Heisenberg pour les observables de S, qui sont les observables intéressantes du problème, conduit à des équations qui ont la structure et l'interprétation physique d'équations de Langevin-Mori.

# ① Réduction, au moyen de projecteurs, des équations du mouvement.

## a) Réduction des équations de Heisenberg pour les observables.

– On part de l'équation de Heisenberg pour l'opérateur $A(t)$ :

$$|\dot{A}(t)\rangle = i\mathcal{L}\,|A(t)\rangle = i\mathcal{L}\,e^{i\mathcal{L}t}\,|A(0)\rangle = i\,e^{i\mathcal{L}t}\,\mathcal{L}\,|A(0)\rangle \qquad (\text{II}-1)$$

– Considérons l'identité algébrique :

$$e^{iXt} = e^{iYt} + i\int_0^t d\tau\; e^{iX(t-\tau)}\,(X-Y)\,e^{iY\tau} \qquad (\text{II}-2)$$

Démonstration : Soient $\mathcal{A}(t)$ et $\mathcal{B}(t)$ les membres de droite et de gauche. On vérifie aisément qu'ils satisfont la même équation différentielle du 1er ordre $i\dot{\mathcal{A}}(t) = -X\mathcal{A}(t)$, $i\dot{\mathcal{B}}(t) = -X\,\mathcal{B}(t)$. Comme $\mathcal{A}(0) = \mathcal{B}(0) = 1$, on en déduit que $\mathcal{A}(t) = \mathcal{B}(t)$

Soit $P$ un opérateur de $\mathcal{E}_L$, $\mathcal{P}$ l'opérateur défini

$$\mathcal{P} = 1 - P \qquad (\text{II}-3)$$

En effectuant dans (II-2) la substitution $X \to \mathcal{L}$, $Y \to \mathcal{P}\mathcal{L}$ et par suite $X - Y = (1-\mathcal{P})\mathcal{L} = P\mathcal{L}$, on obtient l'identité

$$e^{i\mathcal{L}t} = e^{i\mathcal{P}\mathcal{L}t} + i\int_0^t d\tau\; e^{i\mathcal{L}(t-\tau)}\,P\mathcal{L}\,e^{i\mathcal{P}\mathcal{L}\tau} \qquad (\text{II}-4)$$

– Réécrivons (II-1) sous la forme (puisque $P + \mathcal{P} = 1$) :

$$|\dot{A}(t)\rangle = i\,e^{i\mathcal{L}t}\,P\mathcal{L}\,|A(0)\rangle + i\,e^{i\mathcal{L}t}\,\mathcal{P}\mathcal{L}\,|A(0)\rangle \qquad (\text{II}-5)$$

Si, dans le dernier terme de (II-5) on remplace $e^{i\mathcal{L}t}$ par (II-4), on obtient

$$\boxed{\begin{aligned} |\dot{A}(t)\rangle = {} & i\,e^{i\mathcal{L}t}\,P\mathcal{L}\,|A(0)\rangle \\ & + i\,e^{i\mathcal{P}\mathcal{L}t}\,\mathcal{P}\mathcal{L}\,|A(0)\rangle \\ & - \int_0^t d\tau\; e^{i\mathcal{L}(t-\tau)}\,P\mathcal{L}\,e^{i\mathcal{P}\mathcal{L}\tau}\,\mathcal{P}\mathcal{L}\,|A(0)\rangle \end{aligned}} \qquad (\text{II}-6)$$

équation qui nous permettra plus loin, par un choix judicieux de $P$, d'établir les équations de Langevin-Mori.

## b) Réduction correspondante de l'équation de Schrödinger pour l'opérateur densité $\rho(t)$

– Nous choisissons dans l'espace de Liouville le produit scalaire de Hilbert-Schmidt (voir Appendice). Avec un tel produit scalaire, l'opérateur de Liouville $\mathcal{L}$ est hermitique ($\mathcal{L} = \mathcal{L}^+$) et l'expression adjointe de (II-4) s'écrit :

$$e^{-i\mathcal{L}t} = e^{-i\mathcal{L}\mathcal{P}^+t} - i\int_0^t d\tau\; e^{-i\mathcal{L}\mathcal{P}^+\tau}\,\mathcal{L}\,P^+\,e^{-i\mathcal{L}(t-\tau)} \qquad (\text{II}-7)$$

où $P^+$ et $\mathcal{P}^+$ sont les adjoints de $P$ et $\mathcal{P}$ (on a bien sur $P^+ + \mathcal{P}^+ = 1$).

– L'équation de Schrödinger pour l'opérateur densité $\rho(t)$ s'écrit :

$$|\dot{\rho}(t)\rangle = -i\mathcal{L}\,|\rho(t)\rangle = -i\mathcal{L}\,e^{-i\mathcal{L}t}|\rho(0)\rangle = -i\mathcal{L}P^+e^{-i\mathcal{L}t}\,|\rho(0)\rangle - i\mathcal{L}\mathcal{P}^+e^{-i\mathcal{L}t}\,|\rho(0)\rangle \qquad (\text{II}-8)$$

Si dans le dernier terme de (II-8) on remplace $e^{-i\mathcal{L}t}$ par (II-7), on obtient

$$\boxed{\begin{aligned} |\dot{\rho}(t)\rangle = {} & -i\mathcal{L}\,P^+\,e^{-i\mathcal{L}t}\,|\rho(0)\rangle \\ & - i\mathcal{L}\mathcal{P}^+\,e^{-i\mathcal{L}\mathcal{P}^+t}\,|\rho(0)\rangle \\ & - \int_0^t d\tau\; \mathcal{L}\mathcal{P}^+\,e^{-i\mathcal{L}\mathcal{P}^+\tau}\,\mathcal{L}\,P^+\,e^{-i\mathcal{L}(t-\tau)}\,|\rho(0)\rangle \end{aligned}} \qquad (\text{II}-9)$$

équation qui nous permettra plus loin, par un choix judicieux de $P^+$, d'établir l'équation pilote.

c) Identité des prédictions concernant les valeurs moyennes

Point de vue de Schrodinger

$$\langle A\rangle(t) = \mathrm{Tr}\,A(0)\,\rho(t) = \langle A^{+}(0)|\rho(t)\rangle \qquad (\text{II}-10)$$

Par suite,
$$\frac{d}{dt}\langle A\rangle(t) = \langle A^{+}(0)|\dot\rho(t)\rangle = \langle \dot\rho(t)\,|\,A(0)\rangle \qquad (\text{II}-11)$$

On a utilisé la propriété $\langle A^{+}|B^{+}\rangle = \langle B|A\rangle$ du produit scalaire de Hilbert-Schmidt (voir A-13), et l'hermiticité de $\rho$ $(\rho=\rho^{+})$

Point de vue de Heisenberg

$$\langle A\rangle(t) = \mathrm{Tr}\,\rho(0)A(t) = \langle \rho(0)\,|\,A(t)\rangle \qquad (\text{II}-12)$$

Par suite,
$$\frac{d}{dt}\langle A\rangle(t) = \langle \rho(0)\,|\,\dot A(t)\rangle \qquad (\text{II}-13)$$

L'identité entre de (II-11) et (II-12) est manifeste sur (II-6) et (II-9). Si l'on prend le bra $\langle\dot\rho(t)|$ donné par l'adjoint de l'expression (II-9), multiplié scalairement par $|A(0)\rangle$, on obtient le même résultat qu'en multipliant scalairement l'expression (II-6) de $|\dot A(t)\rangle$ par $\langle\rho(0)|$

## (2) Choix des projecteurs - Contenu physique des équations

### a) Système physique étudié - Hypothèses sur l'état initial.

Les équations (II-6) et (II-9) ont été établies sans aucune hypothèse sur le système étudié. De plus, le fait que $P$ et $P^{+}$ soient des projecteurs n'a pas été encore utilisé.

A partir de maintenant, on considère un petit système $S$ couplé à un grand réservoir $R$ avec les hypothèses suivantes sur l'état initial :

(i) L'opérateur densité initial $\rho(0)$ est supposé factorisé :

$$\boxed{\rho(0) = \sigma_S(0)\,\sigma_R(0)} \quad \text{Hypothèse 1} \qquad (\text{II}-14)$$

A $t=0$, le système $S$ dans l'état $\sigma_S(0)$ est mis en contact avec le réservoir qui est dans l'état $\sigma_R(0)$

(ii) Alors que $S$ peut être hors d'équilibre à $t=0$, $R$ est en équilibre. Plus précisément, en l'absence de $S$, l'opérateur densité de $R$ resterait toujours égal à $\sigma_R(0)$ au cours du temps. Si $H_R$ est l'hamiltonien de $R$, une telle hypothèse revient à supposer

$$\boxed{[H_R\,,\sigma_R(0)] = 0} \quad \text{Hypothèse 2} \qquad (\text{II}-15)$$

### b) Choix du projecteur $P^{+}$ conduisant à l'équation pilote

(Voir aussi cours 1975-76).

Opérateur densité réduit de $S$

- Valeur moyenne d'une observable quelconque $G$

$$\langle G\rangle = \mathrm{Tr}_{RS}\,G\rho = \sum_{m,\vec n}\langle m,\vec n|G\rho|m\,\vec n\rangle = \sum_{\substack{m,m'\\ \vec n,\vec n'}}\langle m,\vec n|G|m',\vec n'\rangle\langle m',\vec n'|\rho|m,\vec n\rangle \qquad (\text{II}-16)$$

$\{|m\rangle\}$ $(\{|\vec n\rangle\})$ : base orthonormée de l'espace des états $\mathcal{E}_S$ $(\mathcal{E}_R)$ de $S$ $(R)$

- Si $A$ est une observable de $S$

$$\langle m,\vec n|A|m',\vec n'\rangle = \langle m|A|m'\rangle\,\delta_{\vec n,\vec n'} \qquad (\text{II}-17)$$

de sorte que la valeur moyenne d'une observable de S s'écrit :

$$\langle A \rangle = \sum_{m\,m'} \langle m | A | m' \rangle \langle m' | \sigma | m \rangle = Tr_S\; A\; \sigma \qquad (\text{II-18})$$

où

$$\sigma = \sum_{\bar{n}} \langle \bar{n} | \rho | \bar{n} \rangle = Tr_R\; \rho \qquad (\text{II-19})$$

est un opérateur de $\mathcal{E}_S$, obtenu par trace partielle de $\rho$ par rapport à R, et appelé opérateur densité réduit de S

- On peut encore écrire (II-19) sous la forme [voir Appendice A, notamment A-18 et A-19].

$$\sigma = \sum_{\bar{n}} Tr_R\left(|\bar{n}\rangle\langle\bar{n}|\, \rho\right) = \sum_{\bar{n}} \langle\!\langle \bar{n}\, \bar{n}^+ | \rho \rangle\!\rangle = \langle\!\langle 1_R | \rho \rangle\!\rangle \qquad (\text{II-20})$$

$|\rho\rangle\!\rangle$ appartient à l'espace de Liouville $\mathcal{E}_L(S+R)$ de S+R. En prenant le produit scalaire de ~~$\rho$~~ $|\rho\rangle\!\rangle$ par $\langle\!\langle 1_R| \in \mathcal{E}_L(R)$, on obtient un vecteur $|\sigma\rangle\!\rangle$ de $\mathcal{E}_L(S)$.

Opérateur densité de R + S lorsqu'on néglige les corrélations entre S et R.

- Négliger les corrélations apparues entre R et S au bout d'un temps t revient à remplacer l'opérateur densité $\rho(t)$ par l'opérateur densité factorisé

$$\rho(t) \to Tr_S\, \rho(t) \otimes Tr_R\, \rho(t) \qquad (\text{II-21})$$

- Comme R est supposé très grand devant S, l'évolution de R est très peu affectée par la présence de S. Comme R tout seul serait en équilibre, (voir (II-15)), on en conclut que

$$Tr_S\, \rho(t) \simeq \sigma_R(0) \qquad (\text{II-22})$$

Négliger les corrélations entre R et S revient donc à considérer la transformation

$$\rho(t) \longrightarrow \sigma_R(0)\; Tr_R\; \rho(t) \qquad (\text{II-23})$$

Utilisant les notations de Dirac dans l'espace de Liouville et l'équation (II-20), on peut réécrire (II-23) sous la forme

$$|\rho(t)\rangle\!\rangle \longrightarrow |\sigma_R(0)\rangle\!\rangle \langle\!\langle 1_R | \rho(t)\rangle\!\rangle \qquad (\text{II-24})$$

c-à-d encore

$$|\rho(t)\rangle\!\rangle \longrightarrow P^+ |\rho(t)\rangle\!\rangle \qquad (\text{II-25})$$

où $P^+$ est l'opérateur défini par

$$\boxed{P^+ = |\sigma_R(0)\rangle\!\rangle \langle\!\langle 1_R|} \qquad (\text{II-26})$$

- Calculons $(P^+)^2$

$$P^{+\,2} = |\sigma_R(0)\rangle \langle 1_R | \sigma_R(0)\rangle \langle 1_R| \qquad (\text{II-27})$$

Comme $\langle 1_R | \sigma_R(0)\rangle = Tr_R\, \sigma_R(0) = 1$ ($\sigma_R(0)$ est normé), on en déduit que

$$(P^+)^2 = P^+ \qquad (\text{II-28})$$

$P^+$ est donc un projecteur (non orthogonal car $P^+$ n'est pas hermitique)

En conclusion de ce §, on peut dire que la notion d'opérateur densité réduit nous conduit tout naturellement à considérer un certain projecteur $P^+$ de l'espace de Liouville défini en (II-26). On peut alors se demander ce que devient l'équation de Schrödinger pour $\rho(t)$ lorsqu'on la réduit au moyen de $P^+$.

Equation pilote.

- En appliquant $P^+$ à $\rho(0)$ donné en (II-14), on déduit que

$$P^+ |\rho(0)\rangle = |\rho(0)\rangle \qquad (\text{II-29})$$

et par suite

$$Q^+ |\rho(0)\rangle = (1 - P^+)|\rho(0)\rangle = 0 \qquad (\text{II-30})$$

— Si l'on développe l'exponentielle de la $2^{\text{ème}}$ ligne de (II-9), on voit que $|\rho(0)\rangle$ est toujours immédiatement à droite de $\mathcal{P}^+$, ce qui montre que la $2^{\text{ème}}$ ligne de (II-9) donne un résultat nul, compte tenu de (II-30).

Appliquons alors $P^+$ aux 2 membres de (II-9) (et remplaçons dans les $1^{\text{ère}}$ et $3^{\text{ème}}$ lignes $e^{-i\mathcal{L}t}|\rho(0)\rangle$ par $|\rho(t)\rangle$, $e^{-i\mathcal{L}(t-\tau)}|\rho(0)\rangle$ par $|\rho(t-\tau)\rangle$). Il vient :

$$\frac{d}{dt}\underline{P^+|\rho(t)\rangle} = -iP^+\mathcal{L}P^+\underline{P^+|\rho(t)\rangle} - \int_0^t d\tau\; P^+\mathcal{L}\mathcal{P}^+e^{-i\mathcal{L}\mathcal{P}^+\tau}\mathcal{L}P^+\underline{P^+|\rho(t-\tau)\rangle} \qquad \text{(II-31)}$$

L'équation (II.31) est une équation intégrodifférentielle qui ne fait plus intervenir que la projection $P^+|\rho\rangle$ de $|\rho\rangle$.

— En reportant dans (II-31) l'expression $P^+|\rho(t)\rangle = |\sigma_R(0)\rangle|\sigma(t)\rangle$ déduite de (II-23) et (II-19), et en simplifiant ensuite par $|\sigma_R(0)\rangle$, on obtient l'équation suivante pour l'opérateur densité réduit $\sigma(t)$ de $S$

$$\boxed{\begin{aligned}\frac{d}{dt}\sigma(t) &= -i\,\langle\!\langle 1_R|\mathcal{L}|\sigma_R(0)\rangle\!\rangle\,\sigma(t)\\ &\quad-\int_0^t d\tau\,\langle\!\langle 1_R|\mathcal{L}\mathcal{P}^+e^{-i\mathcal{L}\mathcal{P}^+\tau}\mathcal{L}|\sigma_R(0)\rangle\!\rangle\,\sigma(t-\tau)\end{aligned}} \qquad \text{(II-32)}$$

L'équation intégrodifférentielle (II.32) satisfaite par l'opérateur densité réduit $\sigma$ est appelée <u>équation pilote</u>.

— Dans (II.32), les éléments de matrice entre $\langle\!\langle 1_R|$ et $|\sigma_R(0)\rangle\!\rangle$ (qui appartiennent à $\mathcal{E}_L(R)$) demeurent des opérateurs dans $\mathcal{E}_L(S)$.

Il peut être intéressant d'expliciter (II-32) en faisant apparaître les éléments de matrice $\sigma_{ij}(t)$ de $\sigma$. En utilisant (voir A-3)

$$|\sigma(t)\rangle\!\rangle = \sum_{i,j}\sigma_{ij}(t)\,|ij^+\rangle\!\rangle \qquad \text{(II-33)}$$

et en projetant les 2 membres de (II-32) sur $\langle\!\langle ij^+|$, on obtient :

$$\boxed{\dot{\sigma}_{ij}(t) = -i\sum_{kl}\Omega_{ij,kl}\,\sigma_{kl}(t) - \sum_{kl}\int_0^t d\tau\,\mathcal{R}_{ij,kl}(\tau)\,\sigma_{kl}(t-\tau)} \qquad \text{(II-34)}$$

avec

$$\begin{cases}\Omega_{ij,kl} = \langle\!\langle ij^+, 1_R|\mathcal{L}|kl^+,\sigma_R(0)\rangle\!\rangle & \text{(II-35)}\\ \mathcal{R}_{ij,kl}(\tau) = \langle\!\langle ij^+, 1_R|\mathcal{L}\mathcal{P}^+e^{-i\mathcal{L}\mathcal{P}^+\tau}\mathcal{L}|kl^+,\sigma_R(0)\rangle\!\rangle & \text{(II-36)}\end{cases}$$

les $\Omega$ et $\mathcal{R}$ sont maintenant des nombres puisque ce sont des éléments de matrice dans $\mathcal{E}_L(S+R)$, et non plus seulement dans $\mathcal{E}_L(R)$ comme en (II-32).

— Comme nous le verrons plus loin, les équations (II-34) peuvent être encore simplifiées, moyennant des hypothèses raisonnables sur l'hamiltonien d'interaction $V$ entre $S$ et $R$, sur l'existence de 2 échelles de temps bien distinctes dans le problème étudié. Les équations <u>exactes</u> (II-32) ou (II-34) pourront alors être <u>approximées</u> par des équations différentielles linéaires décrivant la <u>relaxation</u> de $S$ sous l'effet du couplage avec $R$ (nombreux exemples de telles équations : équations de Bloch en RMN, équations du pompage optique, collisions...)

Pour l'instant, nous nous intéressons plutôt à un autre problème. Ayant identifié un projecteur $P^+$ intéressant pour réduire l'équation de Schrödinger, on peut essayer, en suivant les calculs du § 1, d'utiliser l'opérateur adjoint $P$ de $P^+$ pour réduire les équations de Heisenberg. Quels résultats physiques intéressants peut-on obtenir dans cette voie ?

c) Conséquences sur le projecteur à utiliser pour réduire les équations de Heisenberg.

Signification physique du projecteur P.

- De (II-26) on déduit que

$$\boxed{P = |1_R \gg \ll \sigma_R(0)|} \qquad (\text{II}-37)$$

- Faisons agir P sur une observable quelconque G

$$P|G\gg = |1_R\gg \underbrace{\ll \sigma_R(0)|G\gg}_{\text{observable de } S} = 1_R \cdot Tr_R(\sigma_R(0)\, G) \qquad (\text{II}-38)$$

P agissant sur une observable quelconque G donne donc une observable de S, obtenue par moyenne de G sur le réservoir.

- Il découle de ce qui précède que si A est une observable de S

$$P|A\gg = |1_R\gg \ll \sigma_R(0)|A\gg = 1_R \cdot A = |A\gg \qquad (\text{II}-39)$$

Les observables de S sont donc invariantes par rapport à P

Equations de Heisenberg pour les observables de S

- Les observables intéressantes du problème physique étudié ici sont les observables de S qui, comme nous venons de le voir, sont invariantes par rapport à P.

- Remplaçons dans (II-6) $|A(0)\gg$ par l'opérateur de S

$$|A_{ij}(0)\gg = |i\, j^+\gg \qquad (\text{II}-40)$$

où $\{|i>\}$ est une base orthonormée de $\mathcal{E}_S$. L'ensemble des $|A_{ij}(0)\gg$ pour tout i et tout j forme une base orthonormée de $\mathcal{E}_L(S)$. Utilisons

$$P = |1_R\gg \ll \sigma_R(0)| = \sum_{k\ell} |k\,\ell^+, 1_R\gg \ll k\,\ell^+, \sigma_R(0)| \qquad (\text{II}-41)$$

et le fait que $e^{i\mathcal{L}t} A_{k\ell}(0) = A_{k\ell}(t)$ , $e^{i\mathcal{L}(t-\tau)} A_{k\ell}(0) = A_{k\ell}(t-\tau)$. On obtient alors à partir de II-6

$$\boxed{\begin{aligned} \frac{d}{dt} A_{ij}(t) &= i \sum_{k\ell} \Omega^*_{ij,k\ell}\, A_{k\ell}(t) \\ &+ F_{ij}(t) \\ &- \int_0^t d\tau\, \mathcal{R}^*_{ij,k\ell}(\tau)\, A_{k\ell}(t-\tau) \end{aligned}} \qquad (\text{II}-42)$$

où

$$F_{ij}(t) = i\, e^{i Q\mathcal{L} t}\, Q\mathcal{L}\, A_{ij}(0) \qquad (\text{II}-43)$$

et où les $\Omega$ et $\mathcal{R}$ sont donnés en (II-35), (II-36).

- Les équations de Heisenberg pour les observables de S peuvent donc bien être mises sous forme d'équations ayant la structure d'équations de Langevin-Mori, $\frac{d}{dt} A_{ij}(t)$ étant donné par une somme de 3 termes : terme d'évolution propre, force de Langevin $F_{ij}(t)$, et friction retardée.

Notons qu'à la différence de ce qui se passe pour (II-9), la 2ème ligne de (II-6) ne s'annule pas avec le choix du projecteur effectué ici et donne au contraire naissance à la force de Langevin.

## Moyenne sur le réservoir des forces de Langevin

– Faisons agir maintenant P sur les 2 membres des équations (II-42). Nous poserons désormais pour l'opération de moyenne sur le réservoir associée à P

$$P\,|G\gg \;=\; \langle G\rangle_R \qquad \text{(II-44)}$$

$\langle G\rangle_R$ demeurant une observable de S

– En développant l'exponentielle de (II-43), on voit que le projecteur $\mathcal{Q}$ peut être mis en facteur à gauche dans l'expression donnant $F_{ij}(t)$. Comme $P\mathcal{Q} = P(1-P) = 0$, on voit ainsi que $P\,|F_{ij}(t)\gg = 0$, c-à-d que

$$\boxed{\langle F_{ij}(t)\rangle_R = 0} \qquad \text{(II-45)}$$

Toutes les forces de Langevin ont donc une valeur moyenne nulle sur le réservoir, ce qui correspond bien à l'image physique qu'on se fait d'une force de Langevin, fluctuant autour d'une valeur moyenne nulle.

– On déduit alors de (II-42) que

$$\boxed{\frac{d}{dt}\langle A_{ij}(t)\rangle_R = i\sum_{kl}\Omega^*_{ij,kl}\,\langle A_{kl}(t)\rangle_R - \int_0^t d\tau\,\mathcal{R}^*_{ij,kl}(\tau)\,\langle A_{kl}(t-\tau)\rangle_R} \qquad \text{(II-46)}$$

Insistons bien sur la différence entre $A_{ij}(t)$ et $\langle A_{ij}(t)\rangle_R$. Alors qu'à $t=0$, $A_{ij}(0)$ est un opérateur de S, il n'en est plus de même à l'instant t : sous l'effet du couplage entre S et R, $A_{ij}(t)$ est devenu également, en partie, un opérateur de R. Par moyenne sur le réservoir on réobtient un opérateur $\langle A_{ij}(t)\rangle_R$ qui obéit à l'équation adjointe de $\sigma_{ij}(t)$ [Comparer (II-34) et (II-46)].

## Conclusion

En conclusion, il a été possible dans ce chapitre de mener en parallèle 2 calculs conduisant d'une part à l'équation pilote pour l'opérateur densité réduit de S, d'autre part à des équations de Langevin-Mori pour les observables de S. Toutes les équations obtenues sont exactes et ne reposent que sur l'hypothèse de factorisation initiale (II-14).

A ce stade de la discussion, l'équation (II-42) semble beaucoup plus riche que l'équation (II-34) puisqu'elle se prête très clairement à une interprétation des fluctuations des observables de S sous l'effet des forces de Langevin $F_{ij}(t)$. On peut en particulier songer à utiliser les équations de Langevin-Mori pour calculer les fonctions de corrélation des observables de S.

Pour progresser plus loin dans cette direction, il faut préciser davantage les propriétés des forces de Langevin $F_{ij}(t)$. Le résultat (II-45) est remarquablement simple. Par contre, il ne semble pas aisé de déduire de l'expression (II-43) de $F_{ij}(t)$ un résultat simple pour les fonctions de corrélation $\langle F_{ij}(t)\,F_{kl}(t')\rangle_R$ (Pas d'équivalent d'un 2ème théorème fluctuation-dissipation exact).

Alors que toutes les équations de ce chapitre sont exactes, il faudra avoir recours à des approximations pour calculer $\langle F_{ij}(t)\,F_{kl}(t')\rangle_R$ et établir les "relations d'Einstein généralisées".

# Appendice A : Espace de Liouville

## Définition - Notations

- Les opérateurs $A$ agissant sur les kets $|\psi\rangle$ de l'espace des états $\mathcal{E}_H$ d'un système quantique forment eux même un espace vectoriel appelé espace de Liouville $\mathcal{E}_L$

- Notations : $|\psi\rangle \in \mathcal{E}_H$ $\qquad |A\rangle\rangle \in \mathcal{E}_L$ (A-1)

  On écrit souvent pour simplifier $|A\rangle$, ou encore $A$, au lieu de $|A\rangle\rangle$ quand les 2 types de kets (de $\mathcal{E}_H$ et $\mathcal{E}_L$) n'apparaissent pas simultanément et qu'il n'y a pas de confusion possible.

- Exemples : Si $\{|n\rangle\}$ est une base orthonormée de $\mathcal{E}_H$, $|n\rangle\langle m|$ est un opérateur de $\mathcal{E}_H$, donc un vecteur de $\mathcal{E}_L$ noté $|n\, m^+\rangle\rangle$

  $$|n\rangle\langle m| \text{ opérateur de } \mathcal{E}_H \longleftrightarrow |n\,m^+\rangle\rangle \text{ vecteur de } \mathcal{E}_L \qquad (A-2)$$

  Tout opérateur $A$ de $\mathcal{E}_H$ est une superposition linéaire des $|n\rangle\langle m|$

  $$A = \sum_{nm} A_{nm}\,|n\rangle\langle m| \longleftrightarrow |A\rangle\rangle = \sum_{n,m} A_{nm}\,|n\,m^+\rangle\rangle \qquad (A-3)$$

## Opérateurs de $\mathcal{E}_L$ (superopérateurs) - Opérateur de Liouville $\mathcal{L}$

- Un opérateur (linéaire) de $\mathcal{E}_L$ fait correspondre linéairement à tout ket $|A\rangle\rangle$ de $\mathcal{E}_L$ un autre ket $|A'\rangle\rangle$ de $\mathcal{E}_L$.

- Opérateur de Liouville $\mathcal{L}$. Défini à partir du hamiltonien $H$ du système

  $$\boxed{\mathcal{L}\,|A\rangle\rangle = |[H,A]\rangle\rangle = |HA - AH\rangle\rangle} \qquad (A-4)$$

- Equations d'évolution de l'opérateur densité et des observables ($\hbar = 1$)

  $$i\frac{d}{dt}\rho(t) = [H,\rho(t)] \longleftrightarrow \frac{d}{dt}|\rho(t)\rangle\rangle = -i\mathcal{L}\,|\rho(t)\rangle\rangle \qquad (A-5)$$

  $$i\frac{d}{dt}A(t) = [A(t),H] \longleftrightarrow \frac{d}{dt}|A(t)\rangle\rangle = i\mathcal{L}\,|A(t)\rangle\rangle \qquad (A-6)$$

- Solutions de ces équations quand $H$ est indépendant du temps

  $$\rho(t) = e^{-iHt}\rho(0)\,e^{iHt} \longleftrightarrow |\rho(t)\rangle\rangle = e^{-i\mathcal{L}t}\,|\rho(0)\rangle\rangle \qquad (A-7)$$

  $$A(t) = e^{iHt}A(0)\,e^{-iHt} \longleftrightarrow |A(t)\rangle\rangle = e^{i\mathcal{L}t}\,|A(0)\rangle\rangle \qquad (A-8)$$

- Kets propres de $\mathcal{L}$ construits à partir des kets propres de $H$

  $$H|n\rangle = E_n|n\rangle \qquad E_n - E_m = \omega_{nm} \qquad (A-9)$$

  $$\mathcal{L}\,|n\,m^+\rangle\rangle = \big|\, H|n\rangle\langle m| - |n\rangle\langle m|H \,\big\rangle\rangle = |(E_n - E_m)|n\rangle\langle m|\rangle\rangle = \omega_{nm}\,|n\,m^+\rangle\rangle \qquad (A-10)$$

## Produit scalaire de Hilbert-Schmidt

Définition

$$\boxed{\langle\langle B|A\rangle\rangle = \mathrm{Tr}\, B^+A} \qquad (A-11)$$

Propriétés générales d'un produit scalaire.

$$\begin{cases} \langle\langle B|A\rangle\rangle = \langle\langle A|B\rangle\rangle^* & (A-12-a) \\ \langle\langle A|A\rangle\rangle \text{ réel } \geq 0, \text{ nul si et seulement si } A = 0 & (A-12-b) \\ \langle\langle B|A\rangle\rangle : \text{ linéaire}/A \quad \text{antilinéaire}/B & (A-12-c) \end{cases}$$

Propriétés plus particulières vérifiées par le produit scalaire H.S.

(i) $\quad \langle\langle B|A\rangle\rangle = \mathrm{Tr}(B^+A) = \mathrm{Tr}(A\,B^+) = \mathrm{Tr}((A^+)^+B^+) = \langle\langle A^+|B^+\rangle\rangle \qquad$ (A-13)

(ii) Hermiticité de $\mathcal{L}$ vis à vis du produit scalaire de H.S.

$$\langle\langle B|\mathcal{L}|A\rangle\rangle = \mathrm{Tr}(B^+HA) - \mathrm{Tr}(B^+AH)$$
$$\langle\langle A|\mathcal{L}|B\rangle\rangle = \mathrm{Tr}(A^+HB) - \mathrm{Tr}(A^+BH)$$

Comme $H = H^+$, on déduit aisément des 2 équations précédentes (en utilisant l'invariance d'une trace dans une permutation circulaire)

$$\langle\langle B|\mathcal{L}|A\rangle\rangle = \langle\langle A|\mathcal{L}|B\rangle\rangle^* \quad \text{et donc} \quad \mathcal{L} = \mathcal{L}^+ \qquad (A-14)$$

(iii) $\{|nm^+\rangle\rangle\}$ est une base orthonormée de $\mathcal{E}_L$

$$\langle\langle n'm'^+|nm^+\rangle\rangle = \mathrm{Tr}\left((|n'\rangle\langle m'|)^+|n\rangle\langle m|\right) = \mathrm{Tr}\left(|m'\rangle\langle n'|n\rangle\langle m|\right) = \delta_{nn'}\delta_{mm'} \qquad (A-15)$$

$$\sum_{n,m} |nm^+\rangle\rangle\langle\langle nm^+| = \mathbb{I} \quad \text{(opérateur unité dans } \mathcal{E}_L) \qquad (A-16)$$

$$\langle\langle nm^+|A\rangle\rangle = \mathrm{Tr}\left((|n\rangle\langle m|)^+A\right) = \mathrm{Tr}\left(|m\rangle\langle n|A\right) = A_{nm} \qquad (A-17)$$

(iv) Une manière intéressante d'écrire la trace d'un opérateur $A$ de $\mathcal{E}_H$

Soit $|1\rangle\rangle$ le ket de $\mathcal{E}_L$ correspondant à l'opérateur $\sum_n |n\rangle\langle n|$ de $\mathcal{E}_H$

$$\sum_n |n\rangle\langle n| = 1 \longrightarrow \sum_n |nn^+\rangle\rangle = |1\rangle\rangle \qquad (A-18)$$

$$\langle\langle 1|A\rangle\rangle = \sum_n \langle\langle nn^+|A\rangle\rangle = \sum_n \mathrm{Tr}(|n\rangle\langle n|A) = \sum_n \langle n|A|n\rangle = \mathrm{Tr}\,A \qquad (A-19)$$

## Autres produits scalaires

- Notés $(B|A)$ pour les différencier du produit scalaire de H.S. Satisfont aux mêmes propriétés générales (A-12) que le produit scalaire de H.S., mais pas forcément aux propriétés suivantes.
- Exemples : produits scalaires utilisés pour calculer les fonctions de corrélation symétrique et canonique d'un système en équilibre thermodynamique (voir cours 1977-78).
- Théorème (*) : Tout produit scalaire $(B|A)$ peut s'exprimer sous la forme $\langle\langle \mathcal{S}B|A\rangle\rangle$ où $\mathcal{S}$ est un opérateur linéaire de l'espace de Liouville $\mathcal{E}_L$

Démonstration : D'après (A-3) (qui ne dépend pas du produit scalaire)

$$|A) = \sum_{nm} A_{nm}|nm^+)$$

D'après la linéarité de $(B|A)$ par rapport à $|A)$,

$$(B|A) = \sum_{nm} A_{nm}(B|nm^+)$$

Or, d'après (A-17), $A_{nm} = \langle\langle nm^+|A\rangle\rangle$, de sorte que

$$(B|A) = \sum_{nm}(B|nm^+)\langle\langle nm^+|A\rangle\rangle$$

En utilisant l'antilinéarité du produit scalaire de H.S. par rapport au bra, ~~…~~ on obtient finalement :

$$(B|A) = \langle\langle \mathcal{S}B|A\rangle\rangle \quad \text{avec} \quad \mathcal{S} = \sum_{mn}|nm^+)(nm^+| \qquad (A-20)$$

Tout produit scalaire peut donc s'exprimer en fonction du produit scalaire de H.S.

## Projecteur

Opérateur $P$ de $\mathcal{E}_L$ tel que $P^2 = P$. Si de plus $P = P^+$ vis à vis du produit scalaire choisi, $P$ est un projecteur orthogonal.

Exemple : soit $A$ un vecteur de $\mathcal{E}_L$ tel que $(A|A) = 1$. Alors $P = |A)(A|$ est un projecteur orthogonal (avec le produit scalaire choisi)

Calculons $P|B)$. $\quad P|B) = |A)(A|B) = |A)\langle\langle \mathcal{S}A|B\rangle\rangle$

On a donc également $P = |A\rangle\rangle\langle\langle \mathcal{S}A|$, ce qui montre que $P$ n'est plus un projecteur orthogonal vis à vis du produit scalaire de H.S.

(*) Référence : H. Grabert, Zeit für Physik (1977), B 26, 79.