

Les équations de Langevin-Mori d'un petit système S couplé à un grand réservoir R. Etude perturbative

But de ce chapitre.

- Dans le chapitre précédent, toutes les formules établies sont exactes, mais trop générales pour pouvoir être discutées de manière précise. Dans ce chapitre, moyennant quelques hypothèses supplémentaires sur l'interaction entre S et R, on procède à un traitement perturbatif des équations de Langevin-Mori.
- Dans le cadre d'un tel traitement, on introduit simplement les notions de temps de corrélation T_c , de temps de relaxation T_R , et on montre que les fonctions de corrélation des forces de Langevin, sont caractérisées par le même temps de corrélation T_c que les fonctions de mémoire intervenant dans les termes de friction retardés (équivalent d'un 2^{ème} théorème fluctuation-dissipation approché). Une autre idée importante qui apparaît est que les ~~moments~~ moments des forces de Langevin dépendent de l'écart à l'équilibre.
- Le calcul quantitatif des fonctions de corrélation des forces de Langevin, c-à-d. l'établissement des relations d'Einstein généralisées, sera abordé dans le chapitre suivant, non plus à partir d'un traitement perturbatif, mais à partir des équations de Langevin-Mori elles-mêmes, convenablement "moyennées" et avec la seule hypothèse (si il existe dans le problème) d'échelles de temps bien distinctes T_c et T_R avec $T_R \gg T_c$.

A - Hypothèses sur l'interaction entre S et R - Notations

① Hamiltonien^(H) du système global.

- On suppose que H est une somme de 3 termes :

$$H = H_R + H_S + V \quad (III-1)$$

où H_R et H_S sont les hamiltoniens de R et S, V l'interaction entre S et R.

A H_R, H_S, V correspondent respectivement les opérateurs de Liouville $\mathcal{L}_R, \mathcal{L}_S, \mathcal{L}_1$

$$\mathcal{L}_R |G\rangle\rangle = | [H_R, G] \rangle\rangle \quad \mathcal{L}_S |G\rangle\rangle = | [H_S, G] \rangle\rangle \quad \mathcal{L}_1 |G\rangle\rangle = | [V, G] \rangle\rangle \quad (II-2)$$

- 1^{ère} hypothèse sur V

$$\boxed{Tr_R (\sigma_R(0) V) = \langle V \rangle_R = P |V\rangle\rangle = 0} \quad (III-3)$$

(on a utilisé II-44).

Une telle hypothèse exprime physiquement que le potentiel moyen exercé par R sur S, quand R est dans l'état $\sigma_R(0)$, est nul.

Elle n'est pas très restrictive dans le sens où, si $\langle V \rangle_R$ n'est pas nul, il est ^(souvent) possible de l'intégrer dans l'hamiltonien H_S de S.

- 2^{ème} hypothèse sur V

$$\boxed{V = \sum_{\nu} S_{\nu} R_{\nu}} \quad (III-4)$$

V est une somme de produits d'opérateurs de S (majuscules droites) par des opérateurs de R (majuscules rondes)

② Commutateurs des opérateurs de Liouville $\mathcal{L}_R, \mathcal{L}_S, \mathcal{L}_I$ avec P

L'établissement des formules données dans ce § ne présente aucune difficulté et est reporté en appendice B (page III-8)

- A partir de la définition (III-2) de \mathcal{L}_S , on montre aisément que

$$P \mathcal{L}_S = \mathcal{L}_S P \tag{III-5}$$

- A partir de (III-2) et de l'hypothèse (II-15) sur $\mathcal{O}_R(0)$, on montre aisément que

$$P \mathcal{L}_R = \mathcal{L}_R P = 0 \tag{III-6}$$

- A partir de (III-2) et de l'hypothèse (III-3) sur V , on montre aisément que

$$P \mathcal{L}_I P = 0 \tag{III-7}$$

- Conséquences sur les opérateurs $P \mathcal{L} P, \mathcal{L} P, P \mathcal{L} \mathcal{L}$ rencontrés dans la suite des calculs (on a bien sur $\mathcal{L} = \mathcal{L}_R + \mathcal{L}_S + \mathcal{L}_I$).

De (III-5), (III-6), (III-7) on déduit que

$$P \mathcal{L} P = \mathcal{L}_S P = P \mathcal{L}_S \tag{III-8}$$

Comme $P \mathcal{L} = \mathcal{L} P = 0$, on a également, compte tenu de III-5 et III-6

$$P \mathcal{L} \mathcal{L} = P \mathcal{L}_I \mathcal{L} \quad \mathcal{L} \mathcal{L} P = \mathcal{L}_I \mathcal{L} P \tag{III-9}$$

Enfin, il suffit d'ajouter $P \mathcal{L}_I P = 0$ d'après (III-7) aux membres de droite de (III-9) et d'utiliser $P + \rho = 1$ pour obtenir

$$P \mathcal{L} \mathcal{L} = P \mathcal{L}_I \quad \mathcal{L} \mathcal{L} P = \mathcal{L}_I \mathcal{L} P \tag{III-10}$$

③ Simplifications des notations pour les opérateurs de S

- Dans le dernier chapitre, nous avons noté $|A_{ij}(0)\rangle\rangle$ les ket de $E_L(S)$ correspondant à $t=0$ aux opérateurs $|i\rangle\langle j|$ de $E_H(S)$. Il est d'ailleurs intéressant de prendre désormais pour $\{|i\rangle\}$ la base orthonormée des états propres de H_S , de valeur propre E_i , de sorte que $|A_{ij}(0)\rangle\rangle$ est ket propre de \mathcal{L}_S (voir A-10) avec une valeur propre ω_{ij} égale à la fréquence de Bohr de la transition $i-j$

$$\mathcal{L}_S |A_{ij}(0)\rangle\rangle = \omega_{ij} |A_{ij}(0)\rangle\rangle \quad \omega_{ij} = E_i - E_j \tag{III-11}$$

- Afin de ne pas alourdir les notations avec 2 indices i, j relatifs à S , nous prendrons désormais l'indice grec α pour représenter l'ensemble ij et nous ne mettrons pas (0) pour désigner $t=0$. Tout ket de E_L sans indication de temps correspondra donc à $t=0$

$$|A_{ij}(0)\rangle\rangle \rightarrow |A_\alpha\rangle \tag{III-12}$$

Les A_α forment une base orthonormée de $E_L(S)$ [voir A-16 et A-15]

$$\langle A_\alpha | A_\beta \rangle = \delta_{\alpha\beta} \quad \sum_\alpha |A_\alpha\rangle\langle A_\alpha| = I_S \tag{III-13}$$

- L'équation (III-11) devient

$$\mathcal{L}_S |A_\alpha\rangle = \omega_\alpha |A_\alpha\rangle \quad \text{avec} \quad \omega_\alpha = \omega_{ij} \tag{III-14}$$

- Enfin, nous supposons que les opérateurs S_ν figurant dans l'expression (III-4) de V appartiennent à la base $|A_\alpha\rangle$ (sinon, on les développe sur cette base) de sorte que

$$\mathcal{L}_S |S_\nu\rangle = \omega_\nu |S_\nu\rangle \tag{III-15}$$

④ Réécriture des équations de Langeris-Mori sous une forme rangée exacte mais plus simple

- Repartons de (II-6). Remplaçons $|A(0)\rangle$ par $|A_\alpha\rangle$. Utilisons le fait que P et φ sont des projecteurs ($P^2=P$, $\varphi^2=\varphi$) et que $|A_\alpha\rangle = P|A_\alpha\rangle$ avec le choix (II-37) de P [voir II-39]. Il vient:

$$|\dot{A}_\alpha(t)\rangle = ie^{i\omega t} P \varphi P |A_\alpha\rangle + ie^{i\varphi t} \varphi P |A_\alpha\rangle - \int_0^t dt e^{i\omega(t-\tau)} P \varphi P e^{i\varphi \tau} \varphi P |A_\alpha\rangle \quad (III-16)$$

- On voit ainsi apparaître les opérateurs $P\varphi P$, φP , $P\varphi$ mentionnés plus haut au § 2. Utilisant les résultats de ce § et (III-14), on obtient

$$|\dot{A}_\alpha(t)\rangle = i\omega_\alpha |A_\alpha(t)\rangle + ie^{i\varphi t} \mathcal{L}_1 |A_\alpha\rangle - \int_0^t dt e^{i\omega(t-\tau)} P \mathcal{L}_1 e^{i\varphi \tau} \mathcal{L}_1 |A_\alpha\rangle \quad (III-17)$$

Il ressort ainsi clairement que la force de Langeris (2^e terme) est au moins d'ordre 1 en V , alors que la friction retardée (3^e terme) au moins d'ordre 2

- Dans le 3^e terme de (III-17) introduisons enfin $I_S = \sum_\beta |A_\beta\rangle \langle A_\beta|$ avant P . Il vient

$ \dot{A}_\alpha(t)\rangle = i\omega_\alpha A_\alpha(t)\rangle + F_\alpha(t)\rangle - \int_0^t dt \sum_\beta A_\beta(t-\tau)\rangle \gamma_{\beta\alpha}(\tau)$	III-18-a
$ F_\alpha(t)\rangle = ie^{i\varphi t} \mathcal{L}_1 A_\alpha\rangle$	III-18-b
$\gamma_{\beta\alpha}(\tau) = \langle A_\beta \sigma_R \mathcal{L}_1 e^{i\varphi \tau} \mathcal{L}_1 A_\alpha 1_R\rangle$	III-18-c

- On voit sur (III-18) en à la limite $\mathcal{L}_1 \rightarrow 0$ (c-à-d $V \rightarrow 0$) $\dot{A}_\alpha(t) = i\omega_\alpha A_\alpha(t)$ c-à-d $A_\alpha(t) = e^{i\omega_\alpha t} A_\alpha$. Il est donc intéressant de poser

$$|\tilde{A}_\alpha(t)\rangle = e^{-i\omega_\alpha t} |A_\alpha(t)\rangle \quad (III-19)$$

Pour V suffisamment faible, les $|\tilde{A}_\alpha(t)\rangle$ évoluent très lentement et peuvent donc être considérées comme des variables lentes.

A partir de (III-18) et (III-19) on déduit immédiatement que :

$ \dot{\tilde{A}}_\alpha(t)\rangle = \tilde{F}_\alpha(t)\rangle - \sum_\beta e^{i(\omega_\beta - \omega_\alpha)t} \int_0^t dt \tilde{A}_\beta(t-\tau)\rangle \tilde{\gamma}_{\beta\alpha}(\tau)$	III-19-a
$ \tilde{F}_\alpha(t)\rangle = e^{-i\omega_\alpha t} F_\alpha(t)\rangle$	III-19-b
$\tilde{\gamma}_{\beta\alpha}(\tau) = e^{-i\omega_\beta \tau} \gamma_{\beta\alpha}(\tau) = \langle A_\beta \sigma_R \tilde{\mathcal{L}}_0 e^{i\varphi \tau} \mathcal{L}_1 A_\alpha 1_R\rangle$	III-19-c

Dans l'expression (III-19-c) de $\tilde{\gamma}_{\beta\alpha}(\tau)$, $\tilde{\mathcal{L}}_0$ représente l'opérateur de Liouville "non perturbé" :

$$\tilde{\mathcal{L}}_0 = \mathcal{L}_R + \mathcal{L}_S \quad (III-20)$$

Pour démontrer (III-19-c), il faut utiliser (III-14) et le fait que, compte tenu de l'hypothèse (II-15) sur σ_R ,

$$\mathcal{L}_R |\sigma_R\rangle = |[\mathcal{H}_R, \sigma_R]\rangle = 0 \quad (III-21)$$

① Traitement perturbatif de l'interaction V entre S et R

a) Calcul perturbatif des coefficients de friction $\tilde{\gamma}_{\beta\alpha}(t)$

- Comme 2 opérateurs L_i figurent déjà dans l'expression (III-19-c) de $\tilde{\gamma}_{\beta\alpha}(t)$, on peut négliger L_i dans $e^{i\mathcal{P}L}t$ et remplacer $e^{i\mathcal{P}L}t$ par $e^{i\mathcal{P}L_0}t$. En développant cette exponentielle et en utilisant le fait que $\mathcal{P}=1-P$ commute avec L_0 [voir III-5 et III-6], on peut faire sortir \mathcal{P} de l'exponentielle. On obtient alors $\mathcal{P}L_i|A_\alpha 1_R\rangle = \mathcal{P}L_i P|A_\alpha 1_R\rangle$ qui, d'après (III-10), peut être écrit $L_i P|A_\alpha 1_R\rangle = L_i|A_\alpha 1_R\rangle$. Finalement, à l'ordre 2 en V [l'ordre le plus bas où $\tilde{\gamma}_{\beta\alpha}(t)$ est non nul], on a :

$$\tilde{\gamma}_{\beta\alpha}(t) \cong \langle\langle A_\beta \sigma_R | e^{-iL_0 t} L_i e^{iL_0 t} L_i | A_\alpha 1_R \rangle\rangle \quad (III-22)$$

- Explicitons davantage (III-22). A chaque action de L_i correspond un commutateur avec V [voir III-2]. A chaque action de $e^{iL_0 t}$ correspond un passage en représentation d'interaction par rapport à l'hamiltonien non perturbé $H_R + H_S$ [voir appendice A - (A-8)]

$$e^{iL_0 t} |G\rangle \rightarrow e^{i(H_R + H_S)t} G e^{-i(H_R + H_S)t} \quad (III-23)$$

On obtient alors à partir de (III-22), et compte tenu de (III-9), (III-15), (III-21)

$$\tilde{\gamma}_{\beta\alpha}(t) = \sum_{\mu} \sum_{\nu} \text{Tr}_{RS} \left(A_\beta^+ \sigma_R \left[S_\mu \hat{R}_\mu(-t), [S_\nu R_\nu, A_\alpha] \right] \right) e^{-i\omega_{\mu\nu} t} \quad (III-24)$$

$$\text{où } \hat{R}_\mu(-t) = e^{-iH_R t} R_\mu e^{iH_R t} \quad (III-25)$$

représente l'opérateur R_μ de R en représentation d'interaction par rapport à H_R

- Nous n'explicitons pas ici le double commutateur de (III-24).

Le point qui nous intéresse est que la partie relative à R peut se factoriser. En effet, ne figurent à l'intérieur de la parenthèse de (III-24) que des opérateurs de R ou des opérateurs de S (voir III-25 en particulier). Comme les opérateurs de R commutent avec ceux de S, on peut ainsi isoler dans (III-24) la contribution de R qui fait intervenir les 2

fonctions

$$\text{Tr}_R (\sigma_R \hat{R}_\mu(-t) R_\nu) = \langle \hat{R}_\mu(-t) \hat{R}_\nu(0) \rangle_R = c_{\mu\nu}(t) \quad (III-26)$$

$$\text{Tr}_R (\sigma_R R_\nu \hat{R}_\mu(-t)) = \langle \hat{R}_\nu(0) \hat{R}_\mu(-t) \rangle_R = c_{\nu\mu}(-t) \quad (III-27)$$

On voit ainsi apparaître les fonctions de corrélation libres des observables de R intervenant dans le couplage V entre S et R. Elles sont "libres" parce que seul H_R intervient dans l'évolution de $\hat{R}_\mu(-t)$. Ce sont donc les fonctions de corrélation des R en l'absence de S.

Comme σ_R commute avec H_R par hypothèse (voir II-15), σ_R décrit un état stationnaire en l'absence de S et, par suite, les fonctions de corrélation libres (III-26), (III-27) sont stationnaires, c-à-d ne dépendent que de la différence des 2 temps (on peut le vérifier en utilisant l'invariance d'une trace sous une permutation circulaire et la commutation de σ_R et H_R). C'est là la justification de la notation $c_{\nu\mu}(-t)$ pour (III-27).

b) Introduction du temps de corrélation τ_c

- Soit $\{|\bar{n}\rangle\}$ une base orthonormée de H_R , Ω_{pn} les fréquences de Bohr correspondantes

$$H_R |\bar{n}\rangle = \bar{E}_n |\bar{n}\rangle \quad \bar{E}_p - \bar{E}_n = \Omega_{pn} \quad (III-28)$$

Comme σ_R commute avec H_R [voir II-15], on peut toujours choisir $\{|\bar{n}\rangle\}$ de manière que σ_R soit diagonal dans cette base. L'élément diagonal de σ

$$\langle \bar{n} | \sigma | \bar{n} \rangle = \pi(\bar{n}) \quad (III-29)$$

représente la population du niveau $|\bar{n}\rangle$.

En explicitant (III-26), on obtient alors

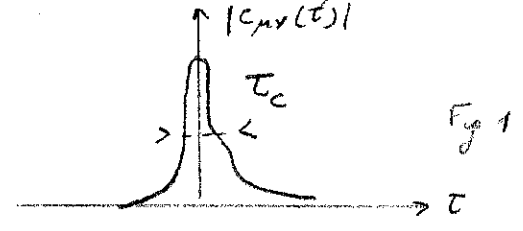
$$C_{\mu\nu}(\tau) = \sum_{\bar{p}, \bar{n}} \pi(\bar{n}) \langle \bar{n} | R_\mu | \bar{p} \rangle \langle \bar{p} | R_\nu | \bar{n} \rangle e^{i\Omega_{pn}\tau} \quad (III-30)$$

- Il importe maintenant de préciser ce que l'on entend par "grand" lorsqu'on parle de R .

Tout d'abord, la capacité calorifique de R est très grande, de sorte qu'on peut négliger la variation de l'état de R sous l'effet du couplage avec S . Cette idée physique a déjà été utilisée dans le choix du projecteur P^+ (voir discussion précédant II-26)

Ensuite, le spectre de H_R est très dense et très étendu. Il s'ensuit que les fréquences de Bohr Ω_{pn} intervenant dans le mouvement de R_μ et R_ν sont distribuées de manière très dense sur un très grand intervalle. La fonction de corrélation $C_{\mu\nu}(\tau)$

qui résulte de la superposition de très nombreuses sinusoides oscillant à des fréquences tend ^{donc} très vite vers 0 quand $|\tau|$ croît à partir de 0 (Fig 1) le temps τ_c qui caractérise la décroissance des $C(\tau)$ est appelé temps de corrélation



Notons en passant que les $C_{\mu\nu}(\tau)$ ne sont pas en général des fonctions paires de τ .

- Exemples physiques.

Émission spontanée : Dans ce cas, S est un atome excité, R le vide du champ électromagnétique quantifié. L'opérateur S_ν de V correspond au dipôle atomique alors que R_ν correspond à l'opérateur champ électrique. La fonction de corrélation du champ électrique du vide fait intervenir la superposition de toutes les fréquences des divers modes du champ réparties avec une densité qui varie en ω^2 . Il y a un facteur ω supplémentaire lié au fait que le champ électrique est proportionnel à $\sqrt{\omega}$. Il faut donc prendre la T.F. de ω^3 ce qui conduit à un temps de corrélation infiniment court, à moins que l'on introduise une coupure dans l'intégrale sur ω , liée au fait que l'on prend la moyenne du champ dans un volume très petit mais non nul (voir discussion dans les cours 74-75)

Relaxation par des phonons : Dans ce cas, R_ν est en général proportionnel à l'opérateur position d'un atome du cristal. La fonction de corrélation de cette position fait intervenir la superposition d'oscillations correspondant aux fréquences des divers phonons. Le temps de corrélation est alors de l'ordre de l'inverse de la fréquence de Debye qui caractérise la largeur en fréquences du spectre des phonons.

c) Calcul perturbatif des fonctions de corrélation des forces de Langevin

- D'après (III-19-b) et (III-18-b), $|\tilde{F}_\alpha(t)\rangle$ contient déjà au moins une force \mathcal{L}_i . Il en est de même pour $|\tilde{F}_\beta(t')\rangle$.

Il s'ensuit que pour t et t' suffisamment proches de l'instant initial, on peut dans (III-18-b) remplacer $e^{i\mathcal{P}t}$ par $e^{i\mathcal{P}0t}$. Comme plus haut, on peut montrer aisément qu'on peut sortir \mathcal{Q} de $e^{i\mathcal{P}0t}$ et l'éliminer (grâce à III-10)

On peut donc, pour t et t' suffisamment proches de 0, écrire

$$\begin{cases} \tilde{F}_\alpha(t) \approx ie^{-i\omega_\alpha t} e^{i\mathcal{L}_i 0t} \mathcal{L}_i A_\alpha = i \sum_\mu e^{i\omega_\mu t} [S_\mu \hat{R}_\mu(t), A_\alpha] \\ \tilde{F}_\beta(t') \approx ie^{-i\omega_\beta t'} e^{i\mathcal{L}_j 0t'} \mathcal{L}_j A_\beta = i \sum_\nu e^{i\omega_\nu t'} [S_\nu \hat{R}_\nu(t'), A_\beta] \end{cases} \quad (III-31)$$

- Prenons alors la moyenne sur le réservoir du produit $\tilde{F}_\alpha(t) \tilde{F}_\beta(t')$. Il vient

$$\langle \tilde{F}_\alpha(t) \tilde{F}_\beta(t') \rangle_R = - \sum_\mu \sum_\nu e^{i(\omega_\mu + \omega_\nu)t} e^{-i\omega_\nu(t-t')} \left(T_{R\sigma_R} \hat{R}_\mu(t) \hat{R}_\nu(t') \right) [S_\mu, A_\alpha] [S_\nu, A_\beta] \quad (III-32)$$

On reconnaît dans la parenthèse une fonction de corrélation libre du réservoir analogue à celles discutées plus haut, et qui, d'après la propriété de stationnarité discutée plus haut, n'est autre que $C_{\mu\nu}(t'-t)$

On en conclut donc que $\langle \tilde{F}_\alpha(t) \tilde{F}_\beta(t') \rangle_R$ a une dépendance en $t-t'$ très rapide, caractérisée par le même temps que $\gamma_{\beta\alpha}(t)$, c-à-d par le temps de corrélation τ_c .

On voit également que $\langle \tilde{F}_\alpha(t) \tilde{F}_\beta(t') \rangle_R$ reste un opérateur vis à vis de S (voir par exemple $[S_\mu, A_\alpha] [S_\nu, A_\beta]$) dont la valeur moyenne sur S va dépendre de $\sigma_S(0)$, donc de l'écart à l'équilibre.

En conclusion de ce §, on voit que les forces de Langevin fluctuent très rapidement, sur une échelle de temps de l'ordre de τ_c , et que leurs moments d'ordre 2 dépendent de l'écart à l'équilibre.

Remarques

(i) t et t' apparaissent tous 2 dans (III-32) et non pas seulement $t-t'$.

C'est pourquoi il faut supposer pour la validité du traitement précédent que t et t' sont tous 2 assez proches de 0. Par contre, dans l'expression (III-19-c) de $\tilde{\gamma}_{\beta\alpha}(t)$ seul t apparaît, ce qui par suite ne nécessite aucune hypothèse sur t .

(ii) Anticipant sur la discussion des §§ suivants, on peut préciser dans quelle mesure t et t' doivent être proches de 0 pour que (III-32) soit valable : t et t' doivent être plus petits que le temps de relaxation T_R , qui est beaucoup plus long que τ_c , de façon que l'évolution moyenne de S n'ait pas été encore appréciable. Si t et t' ne sont plus petits devant T_R , on conçoit aisément qu'il faille tenir compte de la relaxation de S et de la modification correspondante des moments d'ordre 2 de F .

Nous ne chercherons pas ici à améliorer le traitement perturbatif précédent car la méthode présentée au chapitre suivant permet d'obtenir plus simplement $\langle \tilde{F}_\alpha(t) \tilde{F}_\beta(t') \rangle_R$ pour tout t et tout t' .

(iii) Notons enfin la présence du terme $e^{i(\omega_\mu + \omega_\nu)t}$ dans (III-32), qui (III-7)
oscille très vite si $\omega_\mu + \omega_\nu \neq 0$. En fait, on peut montrer aisément
que, seuls, les termes séculaires de (III-32) pour lesquels $\omega_\mu + \omega_\nu = 0$
(plus exactement $|\omega_\mu + \omega_\nu| T_R \ll 1$), ont un effet cumulatif appréciable
sur les fluctuations de S . C'est pourquoi nous négligerons désormais
les termes non séculaires de (III-32) (approximation séculaire analogue
à celle discutée plus loin).

② Approximation de mémoire courte dans l'évolution des valeurs moyennes des opérateurs de S

- Prenons la valeur moyennée ^(sur R) des 2 membres de (III-19-a). On obtient, compte tenu de (II-45) :

$$\frac{d}{dt} \langle \tilde{A}_\alpha(t) \rangle_R = - \sum_\beta e^{i(\omega_\beta - \omega_\alpha)t} \int_0^t dt' \langle \tilde{A}_\beta(t-t') \rangle_R \tilde{\gamma}_{\beta\alpha}(t') \quad (\text{III-33})$$

- Pour ν suffisamment petit, la vitesse de variations des $\langle \tilde{A}_\alpha(t) \rangle$
est suffisamment petite pour que le temps de relaxation T_R
caractérisant l'évolution des $\langle \tilde{A}_\alpha(t) \rangle$ soit très long devant t_c . Comme
dans l'intégrale de (III-33) la présence de $\tilde{\gamma}_{\beta\alpha}(t')$ coupe la contribution
de t' supérieures à t_c , on peut alors très valablement remplacer
 $\langle \tilde{A}_\beta(t-t') \rangle_R$ par $\langle \tilde{A}_\beta(t) \rangle_R$ qui peut être sorti de l'intégrale. Si
enfin on suppose $t \gg t_c$, ce qui permet de remplacer la borne
supérieure de l'intégrale par $+\infty$, on obtient :

$$\frac{d}{dt} \langle \tilde{A}_\alpha(t) \rangle_R = - \sum_\beta e^{i(\omega_\beta - \omega_\alpha)t} \langle \tilde{A}_\beta(t) \rangle_R \Gamma_{\beta\alpha} \quad (\text{III-34})$$

avec
$$\Gamma_{\beta\alpha} = \int_0^\infty dt' \tilde{\gamma}_{\beta\alpha}(t') \quad (\text{III-35})$$

le temps de relaxation T_R est caractérisé par l'inverse des coefficients Γ

$$T_R \simeq \Gamma^{-1} \simeq \frac{1}{\tilde{\gamma} t_c} \quad (\text{III-36})$$

③ Approximation séculaire

- On peut montrer aisément que les termes non séculaires de
(III-34), pour lesquels $\omega_\beta \neq \omega_\alpha$, contribuent très peu à la solution de
(III-34). Ils oscillent en effet trop vite pour avoir un effet cumulatif
appréciable. Nous les négligerons désormais, faisant ainsi une
erreur de l'ordre de $\Gamma/|\omega_\beta - \omega_\alpha|$, et écrirons :

$$\frac{d}{dt} \langle \tilde{A}_\alpha(t) \rangle_R = - \sum_{\omega_\beta = \omega_\alpha} \langle \tilde{A}_\beta(t) \rangle_R \Gamma_{\beta\alpha} \quad (\text{III-37})$$

- Notons que très fréquemment on peut montrer qu'il n'y a pas de
termes non séculaires à partir de considérations de symétrie. Considérons
par exemple les équations de Bloch relatives à la magnétisation
longitudinale $\langle \tilde{M}_z \rangle_R$ et transversale $\langle \tilde{M}_\pm \rangle_R = \langle \tilde{M}_x \rangle_R \pm i \langle \tilde{M}_y \rangle_R$ d'un
spin $1/2$ couplé à un réservoir (Oz est la direction du champ statique B_0).
Si $\sigma_R(0)$ et V sont invariants par rotation autour de Oz , on peut
montrer aisément qu'il n'y a pas de couplage entre $\langle \tilde{M}_z \rangle$, $\langle \tilde{M}_+ \rangle$, $\langle \tilde{M}_- \rangle$. On obtient

$$\frac{d}{dt} \langle \tilde{M}_3 \rangle_R = \frac{1}{T_1} (M_0 - \langle \tilde{M}_3 \rangle_R), \quad \frac{d}{dt} \langle \tilde{M}_\pm \rangle_R = -\frac{1}{T_2} \langle \tilde{M}_\pm \rangle_R \quad (\text{III-38})$$

où M_0 est l'aimantation d'équilibre et T_1 et T_2 le temps de relaxation longitudinal et transversale.

Remarque : Nous n'effectuons pas ici une discussion détaillée de conditions de validité des approximations effectuées dans les §§ 1 et 2 ci-dessus, ni un calcul explicite des temps de relaxation $T_{1,2}$ [à partir des doubles commutateurs III-24]. Voir pour cela le cours 75-76.

Comme nous l'avons indiqué dans l'introduction, le but essentiel de ce chapitre est d'introduire T_C, T_R et de faire comprendre la structure générale des fonctions de corrélation $\langle \tilde{F}_A(t) \tilde{F}_B(t') \rangle_R$

Appendice B

(i) Calcul de $[P, \mathcal{L}_S]$

Comme P et \mathcal{L}_S sont linéaires et que tout vecteur de E_L est une somme de produits $|R\rangle|S\rangle$ d'un ket $|R\rangle$ de $E_L(R)$ par un ket $|S\rangle$ de $E_L(S)$, il suffit d'étudier l'action de $P\mathcal{L}_S$ et $\mathcal{L}_S P$ sur $|R\rangle|S\rangle$, en utilisant les définitions (II-37) de P et (III-2) de \mathcal{L}_S

$$P\mathcal{L}_S |R\rangle|S\rangle = P |R\rangle | [H_S, S] \rangle = (T_{2R} \sigma_R(R)) |R\rangle | [H_S, S] \rangle$$

$$\mathcal{L}_S P |R\rangle|S\rangle = (T_{2R} \sigma_R(R)) \mathcal{L}_S |R\rangle|S\rangle = (T_{2R} \sigma_R(R)) |R\rangle | [H_S, S] \rangle$$

On en déduit $P\mathcal{L}_S = \mathcal{L}_S P$

(ii) Calcul de $P\mathcal{L}_R$ et $\mathcal{L}_R P$

$$P\mathcal{L}_R |R\rangle|S\rangle = P | [H_R, R] \rangle |S\rangle = (T_{2R} \sigma_R([H_R, R])) |R\rangle|S\rangle$$

Comme σ_R commute avec H_R (voir II-15), on obtient en utilisant l'invariance d'une trace par permutation circulaire

$$T_{2R}(\sigma_R(H_R R - R H_R)) = 0 \quad \text{et par suite} \quad P\mathcal{L}_R = 0$$

$$\mathcal{L}_R P |R\rangle|S\rangle = (T_{2R} \sigma_R(R)) \mathcal{L}_R |R\rangle|S\rangle = (T_{2R} \sigma_R(R)) \underbrace{| [H_R, R] \rangle}_{=0} |S\rangle = 0$$

et par suite $\mathcal{L}_R P = 0$

(iii) Calcul de $P\mathcal{L}_1 P$

$$P\mathcal{L}_1 P |R\rangle|S\rangle = (T_{2R} \sigma_R(R)) P\mathcal{L}_1 |R\rangle|S\rangle = (T_{2R} \sigma_R(R)) P | [V, S] \rangle$$

$$= (T_{2R} \sigma_R(R)) | [(T_{2R} \sigma_R V), S] \rangle = 0$$

En effet d'après l'hypothèse (III-3) $T_{2R} \sigma_R V = 0$

Donc $P\mathcal{L}_1 P = 0$