Equations de Mori

Introduction

But de ce chapitre

– Dans le chapitre précédent, après avoir souligné les insuffisances de l'équation de Langevin ordinaire (II-2), nous avons essayé d'améliorer une telle équation phénoménologique en utilisant, pour décrire les effets de retard dans la friction, une "fonction de mémoire" $\gamma(\omega)$ dépendant de la fréquence ω. Nous avons ensuite montré que, si une telle équation existe, les contraintes de la théorie de la réponse linéaire imposent un lien étroit entre la fonction de corrélation de la force de Langevin et la fonction de mémoire $\gamma(\omega)$ [2ème théorème fluctuation-dissipation].

Il importe de bien noter cependant que l'équation de Langevin généralisée (VII-20) ou (VII-36) reste toujours, à ce stade, une équation phénoménologique.

– Le but du présent chapitre est de justifier, à partir des équations de Heisenberg, l'existence d'une telle équation de Langevin généralisée, et d'obtenir des expressions explicites reliant les diverses quantités apparaissant dans cette équation à l'hamiltonien du système.

Méthode utilisée

L'outil utilisé sera la méthode des opérateurs de projection, introduite initialement par Zwanzig pour démontrer l'existence d'équations pilotes et étudier les propriétés de ces équations. L'intérêt d'une telle approche est double.

(i) Sur le plan mathématique, elle permet d'obtenir des expressions exactes et compactes. Certes, ces expressions sont assez formelles, et extrêmement difficiles à calculer concrètement, et il faut, inévitablement, avoir recours à des approximations. Il est cependant très utile de déterminer la structure des équations exactes, et de pouvoir introduire les approximations au stade final du calcul seulement.

(ii) Sur le plan physique, une telle approche permet de développer une "interprétation géométrique" des diverses grandeurs physiques : sous-espaces orthogonaux dans l'espace des opérateurs, associés respectivement aux variables lentes et rapides ; séparation claire de la force totale en force de Langevin et force de friction grâce à l'étude de l'évolution des composantes de la force totale initiale dans les sous-espaces lent et rapide ....

Choix du produit scalaire

L'introduction d'opérateurs de projection dans l'espace des opérateurs nécessite d'avoir muni auparavant un tel espace d'un produit scalaire.

Dans ce chapitre, nous n'utiliserons pas la forme explicite du produit scalaire choisi. Nous établirons des équations de Langevin dont la forme est valable quel que soit le produit scalaire choisi.

C'est uniquement au niveau des applications, abordées dans les chapitres ultérieurs, que le problème du choix du produit scalaire se posera. À chaque problème correspond en général un produit scalaire particulièrement intéressant.

A - Rappels mathématiques

① Espace de Liouville $\mathcal{E}_L$

- L'ensemble des opérateurs A agissant sur les kets $|\psi\rangle$ de l'espace des états $\mathcal{E}$ d'un système quantique forme un espace vectoriel que l'on appelle l'espace de Liouville $\mathcal{E}_L$ [la somme de 2 opérateurs est en effet un opérateur, de même que la multiplication d'un opérateur par une constante)
- Tout opérateur A de $\mathcal{E}$ peut donc être considéré comme un vecteur de $\mathcal{E}_L$, que l'on pourra noter $|A\rangle\!\rangle$ si l'on veut éviter toute confusion éventuelle avec les kets $|\psi\rangle$ de $\mathcal{E}$ (mais que l'on notera simplement $|A\rangle$ toutes les fois qu'une telle confusion n'est pas à craindre).
- Comme dans $\mathcal{E}$ on a aussi défini le produit AB de 2 opérateurs A et B, l'espace $\mathcal{E}_L$ est également muni d'une loi de composition interne, associative. C'est donc une algèbre.

② Evolution dans le temps - Opérateur de Liouville $\mathcal{L}$.

Définition de $\mathcal{L}$

$\mathcal{L}$ est un opérateur agissant dans $\mathcal{E}_L$ et qui, à tout ket $|A\rangle$ de $\mathcal{E}_L$ (c-à-d à tout opérateur A de $\mathcal{E}$) associe linéairement un autre ket $\mathcal{L}|A\rangle$ de $\mathcal{E}_L$ défini par :

$$\mathcal{L}\,|A\rangle = |[H,A]\rangle = |HA-AH\rangle \qquad \text{(VIII-1)}$$

H étant l'hamiltonien du système.

Equations de Heisenberg dans $\mathcal{E}_L$.

L'équation de Heisenberg dans l'espace des états $\mathcal{E}$

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

devient dans l'espace de Liouville $\mathcal{E}_L$, compte tenu de (VIII-1) :

$$i\hbar\frac{d}{dt}|A(t)\rangle = -\mathcal{L}\,|A(t)\rangle \qquad \text{(VIII-3)}$$

Si H ne dépend pas de t, il en est de même de $\mathcal{L}$, et la solution de (VIII-3) s'écrit :

$$|A(t)\rangle = e^{\frac{i\mathcal{L}t}{\hbar}}\,|A\rangle \qquad \text{(VIII-4)}$$

si l'on pose :

$$|A(0)\rangle = |A\rangle \qquad \text{(VIII-5)}$$

L'évolution du système est donc décrite, par H dans $\mathcal{E}$, par $\mathcal{L}$ dans $\mathcal{E}_L$.

Une identité utile.

X et Y étant 2 opérateurs quelconques (de $\mathcal{E}$ ou $\mathcal{E}_L$), on a

$$e^{iXt/\hbar} = e^{iYt/\hbar} + \int_0^t d\tau\, e^{iX(t-\tau)/\hbar}\,\frac{i(X-Y)}{\hbar}\,e^{iY\tau/\hbar} \qquad \text{(VIII-6)}$$

Pour démontrer (VIII-6), appelons $\mathcal{A}(t)$ et $\mathcal{B}(t)$ les membres de gauche et de droite de (VIII-6).

On vérifie aisément que $\mathcal{A}(0) = \mathcal{B}(0) = 1$

On vérifie également sans difficulté que $i\hbar\frac{d}{dt}\mathcal{A}(t) = -X\,\mathcal{A}(t)$ et que $i\hbar\frac{d}{dt}\mathcal{B}(t) = -X\,\mathcal{B}(t)$.

$\mathcal{A}(t)$ et $\mathcal{B}(t)$ sont donc égaux puisqu'ils obéissent à la même équation différentielle linéaire du 1er ordre avec les mêmes conditions initiales.

③ Produit scalaire dans $\mathcal{E}_L$.

a) Propriétés générales du produit scalaire

On suppose qu'à tout couple d'opérateurs A et B, c-à-d à tout couple de vecteurs $|A\rangle$ et $|B\rangle$ de $\mathcal{E}_L$, on sait associer un nombre complexe, noté $\langle A|B\rangle$ et satisfaisant aux propriétés suivantes :

$$\langle A|B\rangle = \langle B|A\rangle^* \qquad (\text{VIII-7})$$

$\langle A|A\rangle \geq 0$ nul si et seulement si $|A\rangle = 0$ (VIII-8)

$\langle A|B\rangle$ linéaire par rapport à B (VIII-9)
antilinéaire par rapport à A

On peut alors, comme dans l'espace des états introduire la notion de norme, d'orthogonalité ... En particulier, l'adjoint $\mathcal{G}^+$ d'un opérateur $\mathcal{G}$ de $\mathcal{E}_L$ est défini par

$$\mathcal{G}|A\rangle = |\mathcal{G}A\rangle \longrightarrow \langle \mathcal{G}A| = \langle A|\mathcal{G}^+ \qquad (\text{VIII-10})$$

ou encore

$$\langle B|\mathcal{G}|A\rangle = \langle B|\mathcal{G}A\rangle = \langle \mathcal{G}^+B|A\rangle \qquad (\text{VIII-11})$$

b) Exemples de produit scalaire

(i) Produit scalaire de Hilbert-Schmidt :

$$\langle A|B\rangle = \mathrm{Tr}\, A^+B \qquad (\text{VIII-12})$$

(ii) Exemple suggéré par la fonction de corrélation canonique :

$$\langle A|B\rangle = K_{A^+B} = \langle A^+;B\rangle = \frac{1}{\beta}\int_0^\beta d\lambda\, \mathrm{Tr}\, \frac{e^{-\beta H}}{Z} e^{\lambda H} A^+ e^{-\lambda H} B \qquad (\text{VIII-13})$$

(iii) Exemple suggéré par la fonction de corrélation symétrique

$$\langle A|B\rangle = S_{A^+B} = \frac{1}{2}\mathrm{Tr}\, \frac{e^{-\beta H}}{Z}\left(A^+B + BA^+\right) \qquad (\text{VIII-14})$$

(iv) Exemple relatif à 2 systèmes S et R couplés, décrits par l'opérateur densité $\rho_R(0)\rho_S(0)$ [indépendant du temps dans le point de vue de Heisenberg) :

$$\langle A|B\rangle = \mathrm{Tr}_{RS}\, A^+\rho_R(0)B \qquad (\text{VIII-15})$$

On vérifie aisément que les 4 produits scalaires précédents vérifient les propriétés (VIII-7, 8, 9)

c) Hermiticité éventuelle de $\mathcal{L}$.

Suivant le produit scalaire choisi, $\mathcal{L}$ peut être ou ne pas être hermitique. Par exemple, avec le produit scalaire (VIII-13), on a :

$$\langle A|\mathcal{L}|B\rangle = \langle A|\mathcal{L}B\rangle = \frac{1}{\beta}\int_0^\beta d\lambda\, \mathrm{Tr}\, \frac{e^{-\beta H}}{Z} e^{\lambda H} A^+ e^{-\lambda H}\left[HB - BH\right] \qquad (\text{VIII-16})$$

En utilisant l'invariance d'une trace par permutation circulaire et le fait que H commute avec $e^{-\beta H}$ et $e^{\pm\lambda H}$, on déduit aisément que :

$$\langle A|\mathcal{L}B\rangle = \frac{1}{\beta}\int_0^\beta d\lambda\, \mathrm{Tr}\, \frac{e^{-\beta H}}{Z} e^{\lambda H} \underbrace{\left(A^+H - HA^+\right)}_{[H,A]^+} e^{-\lambda H} B = \langle \mathcal{L}A|B\rangle \qquad (\text{VIII-17})$$

ce qui démontre, compte tenu de (VIII-11), et comme A et B sont quelconques, que $\mathcal{L} = \mathcal{L}^+$

On démontrerait de même que $\mathcal{L}$ est hermitique pour les produits scalaires (VIII-12) et (VIII-14)

Par contre, comme $\rho_R(0)$ ne commute pas en général avec H, $\mathcal{L}$ n'est pas hermitique avec le produit scalaire (VIII-15).

(4) Projecteur sur un sous-espace de $\mathcal{E}_L$

Projecteur sur un vecteur $|A\rangle$ de $\mathcal{E}_L$

- Si A est normé, c-a-d si $\langle A|A\rangle = 1$

$$P = |A\rangle\langle A| \qquad (\text{VIII-18})$$

- Plus généralement

$$P = \frac{1}{\langle A|A\rangle}\,|A\rangle\langle A| \qquad (\text{VIII-19})$$

Projecteur sur un sous-espace de $\mathcal{E}_L$ sous tendu par $|A_1\rangle, |A_2\rangle \cdots |A_r\rangle$

- Si les A_i sont normés et orthogonaux les uns aux autres, c-à-d si

$$\langle A_i|A_j\rangle = \delta_{ij} \qquad (\text{VIII-20})$$

alors, le projecteur sur le sous espace sous tendu par $A_1 A_2 \dots A_2$ s'écrit :

$$P = \sum_{i=1}^{r} |A_i\rangle\langle A_i| \qquad (\text{VIII-21})$$

- Plus généralement, si la relation (VIII-20) n'est pas satisfaite, on peut encore écrire P sous la forme :

$$P = \sum_{i=1}^{r}\sum_{j=1}^{r} |A_i\rangle\, \alpha_{ij}\, \langle A_j| \qquad (\text{VIII-22})$$

où la matrice $\|\alpha_{ij}\|$ est l'inverse de la matrice $\|a_{ij}\|$ d'éléments $a_{ij} = \langle A_i|A_j\rangle$. On peut encore écrire (VIII-22) sous la forme

$$P = |\vec{A}\rangle\left(\langle\vec{A}|\vec{A}\rangle\right)^{-1}\langle\vec{A}| \qquad (\text{VIII-23})$$

où $|\vec{A}\rangle$ est la "matrice ligne" $(|A_1\rangle, |A_2\rangle \dots |A_2\rangle)$, $\langle\vec{A}|$ la "matrice colonne" $\begin{pmatrix}\langle A_1| \\ \vdots \\ \langle A_r|\end{pmatrix}$, $\langle\vec{A}|\vec{A}\rangle$ la matrice carrée d'éléments $\langle A_i|A_j\rangle$. Pour justifier (VIII-23), il suffit de vérifier que $P^2 = P$ et que P agissant sur une superposition linéaire quelconque des A_i redonne la même superposition linéaire.

B - Etude, sur un cas simple, de la réduction des équations de Heisenberg en équations de Langevin généralisées.

(1) Hypothèse simplificatrice.

- On s'intéresse plus particulièrement à une seule variable A du système, essentiellement parce que c'est la seule variable lente du problème.

Par exemple, dans le mouvement Brownien à 1 dimension, la vitesse de la particule Brownienne varie lentement par rapport aux vitesses des molécules du fluide.

- Que veut dire de manière plus précise variable lente ? Si le produit scalaire est choisi en sorte que $\langle A|e^{i\mathcal{L}t/\hbar}|A\rangle = \langle A|A(t)\rangle$ ait le sens d'une fonction de corrélation, alors $\langle A|e^{i\mathcal{L}t/\hbar}|A\rangle$ varie lentement.

Comme $\langle A|e^{i\mathcal{L}t/\hbar}|A\rangle$ est la projection sur A, à l'instant t, du vecteur $A(t)$ parti de A à $t=0$, on peut qualifier l'axe A d'axe lent et le sous espace orthogonal de sous espace rapide.

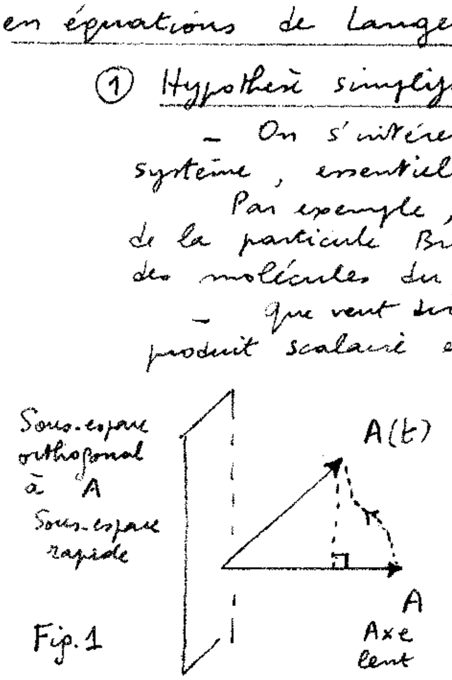


Fig. 1

② But du calcul.

- Le but ultime du calcul est de déterminer les fonctions de corrélation des variables lentes, donc d'étudier la projection sur A du mouvement de $A(t)$.
- Pour parvenir à ce but, il importe auparavant de bien comprendre la "force" $\mathcal{F}(t)$ agissant sur $A(t)$ à l'instant t, en particulier, de déterminer les composantes lentes et rapides de $\mathcal{F}(t)$.

La force $\mathcal{F}(t)$ est en fait proportionnelle à $\frac{d}{dt}A(t)$ [Par exemple, dans le mouvement Brownien à 1 dimension, $A = V$, et $\frac{d}{dt}V(t)$ est, au facteur M près, la force agissant sur la particule].

③ Force $\mathcal{F}(0)$ à l'instant initial.

- D'après l'équation de Heisenberg (VIII-3), la force initiale est

$$|\mathcal{F}(0)\rangle = |\dot{A}(0)\rangle = \frac{i}{\hbar}\mathcal{L}|A\rangle \qquad \text{(VIII-24)}$$

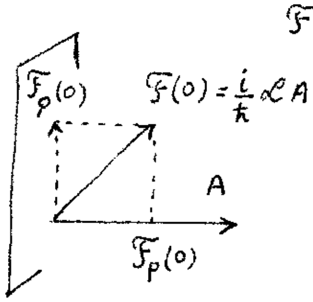
- Si l'on introduit les projecteurs

$$P = |A\rangle\langle A| \qquad \mathcal{Q} = 1 - P \qquad \text{(VIII-25)}$$

sur l'axe lent A et le sous espace orthogonal rapide, on peut décomposer $\mathcal{F}(0)$ suivant (voir aussi la figure)

$$\mathcal{F}(0) = \mathcal{F}_P(0) + \mathcal{F}_\mathcal{Q}(0) \qquad \text{(VIII-26)}$$

Fig. 2



avec

$$|\mathcal{F}_P(0)\rangle = P\,\frac{i}{\hbar}\mathcal{L}|A\rangle \qquad \text{(VIII-27)}$$

$$|\mathcal{F}_\mathcal{Q}(0)\rangle = \mathcal{Q}\,\frac{i}{\hbar}\mathcal{L}|A\rangle \qquad \text{(VIII-28)}$$

④ Force $\mathcal{F}(t)$ à l'instant t.

- Toujours d'après l'équation de Heisenberg (VIII-3), on a

$$|\mathcal{F}(t)\rangle = \frac{i}{\hbar}\mathcal{L}|A(t)\rangle = \frac{i}{\hbar}\mathcal{L}e^{\frac{i\mathcal{L}t}{\hbar}}|A\rangle = e^{i\mathcal{L}t/\hbar}\,\frac{i}{\hbar}\mathcal{L}|A\rangle = e^{i\mathcal{L}t/\hbar}|\mathcal{F}(0)\rangle \qquad \text{(VIII-29)}$$

L'évolution de $|\mathcal{F}(t)\rangle$ est donc régie par le même opérateur d'évolution que celle de $|A(t)\rangle$.

- En reportant (VIII-26) dans (VIII-29), on obtient

$$|\mathcal{F}(t)\rangle = |\mathcal{F}_P(t)\rangle + |\mathcal{F}_\mathcal{Q}(t)\rangle \qquad \text{(VIII-30)}$$

avec

$$|\mathcal{F}_P(t)\rangle = \frac{i}{\hbar}\,e^{i\mathcal{L}t/\hbar}\,P\mathcal{L}|A\rangle \qquad \text{(VIII-31)}$$

$$|\mathcal{F}_\mathcal{Q}(t)\rangle = \frac{i}{\hbar}\,e^{i\mathcal{L}t/\hbar}\,\mathcal{Q}\mathcal{L}|A\rangle \qquad \text{(VIII-32)}$$

⑤ Composante $\mathcal{F}_P(t)$ de $\mathcal{F}(t)$ provenant de la projection $\mathcal{F}_P(0)$ de la force initiale sur l'axe lent.

- D'après (VIII-31), (VIII-25) et (VIII-4), on a :

$$|\mathcal{F}_P(t)\rangle = \frac{i}{\hbar}\underbrace{e^{i\mathcal{L}t/\hbar}|A\rangle}_{|A(t)\rangle}\langle A|\mathcal{L}|A\rangle = i\Omega\,|A(t)\rangle \qquad \text{(VIII-33)}$$

où le nombre Ω (réel si $\mathcal{L} = \mathcal{L}^+$) vaut

$$\Omega = \frac{1}{\hbar} \langle A | \mathcal{L} | A \rangle \qquad \text{(VIII-34)}$$

La force $\mathcal{F}_P(t)$ est donc simplement proportionnelle à $A(t)$.

– La force $\mathcal{F}_P(t)$ est associée physiquement au <u>mouvement propre</u> qu'aurait A s'il n'y avait aucun couplage entre variable lente et variables rapides, c-à-d si la matrice représentant $\mathcal{L}$ se décomposait en 2 blocs distincts, Ω et $\varphi L \varphi$.

$$\begin{array}{|c|c|}\hline \Omega & 0 \\ \hline 0 & \varphi L \varphi \\ \hline \end{array}$$

– Pourquoi un tel terme n'apparait-il pas dans l'équation de Langevin (II-2) ? Pour comprendre pourquoi on a dans ce cas $\Omega = 0$, il faut utiliser le fait que la fonction d'autocorrélation de la vitesse V est une fonction paire de t. Donc, dans le développement en puissances de t de $\langle V | e^{i\mathcal{L}t/\hbar} | V \rangle$, les coefficients des puissances impaires de t doivent s'annuler, en particulier $\langle V | \mathcal{L} | V \rangle$.

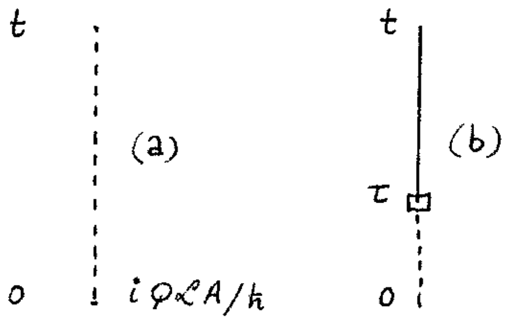
⑥ <u>Composante $\mathcal{F}_\varphi(t)$ de $\mathcal{F}(t)$ provenant de la projection $\mathcal{F}_\varphi(0)$ de la force initiale sur le sous-espace rapide.</u>

– Dans l'expression (VIII-32) de $\mathcal{F}_\varphi(t)$, remplaçons $e^{i\mathcal{L}t/\hbar}$ par l'expression obtenue en remplaçant dans l'identité (VIII-6) X par $\mathcal{L}$, Y par $\varphi\mathcal{L}$ (on a alors $X - Y = \mathcal{L} - \varphi\mathcal{L} = P\mathcal{L}$). Il vient :

$$|\mathcal{F}_\varphi(t)\rangle = e^{i\varphi\mathcal{L}t/\hbar} \frac{i}{\hbar} \varphi\mathcal{L}|A\rangle + \int_0^t d\tau \, e^{i\mathcal{L}(t-\tau)/\hbar} \frac{i}{\hbar} P\mathcal{L} \, e^{i\varphi\mathcal{L}\tau/\hbar} \frac{i}{\hbar} \varphi\mathcal{L}|A\rangle \qquad \text{(VIII-35)}$$

– On peut donc distinguer dans $\mathcal{F}_\varphi(t)$ 2 composantes associées respectivement aux 2 termes du 2ème membre de (VIII-35) et schématisées par les 2 diagrammes ci contre, où les lignes pointillées correspondent à une évolution régie par $\varphi\mathcal{L}$, les lignes en traits pleins à une évolution régie par L, le carré à une "interaction" $P\mathcal{L}\varphi$ survenant à l'instant τ compris entre 0 et t, "l'état initial" étant dans les 2 cas $i\varphi\mathcal{L}A/\hbar$

Fig.3



– Interprétons maintenant les 2 forces correspondant aux 2 diagrammes de la figure 3.

⑦ <u>Force de Langevin $F(t)$</u>

– En développant en séries l'opérateur $e^{i\varphi\mathcal{L}t/\hbar}$ qui apparait dans le 1er terme de (VIII-35), on obtient une série d'opérateurs de la forme

$$1 \;,\; \varphi\mathcal{L} \;,\; \varphi\mathcal{L}\varphi\mathcal{L} \;,\; \varphi\mathcal{L}\varphi\mathcal{L}\varphi\mathcal{L} \;\ldots$$

qui, agissant sur $\mathcal{F}_\varphi(0) = \varphi\,\mathcal{F}(0)$, donnent une série de vecteurs

$$\varphi\,\mathcal{F}(0) \;,\; \varphi\mathcal{L}\varphi\,\mathcal{F}(0) \;,\; \varphi\mathcal{L}\varphi\mathcal{L}\varphi\,\mathcal{F}(0) \;,\; \varphi\mathcal{L}\varphi\mathcal{L}\varphi\mathcal{L}\varphi\,\mathcal{F}(0) \;\ldots$$

– Il ressort clairement de ce qui précède que, seule la restriction de $\mathcal{L}$ au sous espace rapide, $\mathcal{Q}\mathcal{L}\mathcal{Q}$, intervient dans le 1er terme de (VIII-35). Ce terme décrit donc une force qui évolue en restant constamment dans le sous-espace rapide. On s'attend à ce que cette force ne comporte aucune composante lente et on l'appelle force de Langevin $F(t)$

$$|F(t)\rangle = \frac{i}{\hbar}\, e^{i\mathcal{Q}\mathcal{L}t/\hbar}\, \mathcal{Q}\mathcal{L}|A\rangle \qquad \text{(VIII-36)}$$

On peut encore l'écrire, compte tenu des considérations précédentes sur le développement en série de l'exponentielle

$$|F(t)\rangle = \frac{i}{\hbar}\, e^{i\mathcal{Q}\mathcal{L}\mathcal{Q}t/\hbar}\, \mathcal{Q}\mathcal{L}|A\rangle \qquad \text{(VIII-37)}$$

En particulier, on a :

$$|F(0)\rangle = \frac{i}{\hbar}\mathcal{Q}\mathcal{L}|A\rangle = |\mathcal{F}_p(0)\rangle \qquad \text{(VIII-38)}$$

– On voit alors tout l'intérêt de la décomposition (VIII.35). Elle permet d'isoler la composante purement rapide de $\mathcal{F}(t)$. Comme l'évolution de $F(t)$ est régie par la restriction $\mathcal{Q}\mathcal{L}\mathcal{Q}$ de $\mathcal{L}$, et non par $\mathcal{L}$, on dit parfois que la force de Langevin n'est pas une "force mécanique".

On voit aussi que, si on a oublié des variables lentes, les constantes de temps longues correspondantes apparaîtront dans $e^{i\mathcal{Q}\mathcal{L}\mathcal{Q}t/\hbar}$, et la force de Langevin $F(t)$ ne sera pas purement rapide.

– Notons enfin que, comme $F(t)$ évolue en restant toujours dans le sous espace orthogonal à A, on a :

$$\langle A \,|\, F(t)\rangle = 0 \qquad \forall\ t \geq 0 \qquad \text{(VIII-39)}$$

(8) Force de friction

– Le dernier terme de (VIII-35) s'écrit, compte tenu de (VIII-25), (VIII-36)

$$\int_0^t d\tau\; e^{i\mathcal{L}(t-\tau)/\hbar}\,|A\rangle\langle A|\frac{i}{\hbar}\mathcal{L}\,|F(\tau)\rangle = -\int_0^t d\tau\; \tilde{\gamma}(\tau)\,|A(t-\tau)\rangle \qquad \text{(VIII-40)}$$

avec

$$\tilde{\gamma}(\tau) = -\langle A|\frac{i}{\hbar}\mathcal{L}\,|F(\tau)\rangle \qquad \text{(VIII-41)}$$

– Interprétation physique.

La variable lente perturbe à l'instant $t=0$ les variables rapides (terme $i\mathcal{Q}\mathcal{L}A/\hbar$). Ces dernières, ainsi excitées à $t=0$ évoluent alors (dans le sous-espace rapide) pendant un temps τ (ligne en pointillés du diagramme 3-b), puis réagissent à l'instant τ sur la variable lente (carré de 3-b). La variable lente subit ainsi à l'instant τ une force proportionnelle à son état initial A, laquelle force évoluant ensuite de τ à t (ligne en trait plein de 3-b) devient à l'instant t une force proportionnelle à $A(t-\tau)$.

On peut dire encore que le dernier terme de (VIII-40) décrit une "self-réaction" de la variable lente sur elle même via les variables rapides. Dans le cas du mouvement Brownien à 1 dimension, c'est une réaction de freinage du fluide sur la particule provoquée par la perturbation exercée par la particule sur le fluide.

Le caractère retardé de cette force est évident. Les variables rapides mettent un temps τ à réagir

(9) Cas où $\mathcal{L}$ est hermitique vis à vis du produit scalaire choisi. Démonstration du 2ème théorème fluctuation - dissipation.

- Tous les calculs précédents ne font appel à aucune hypothèse sur le produit scalaire, autre que les propriétés fondamentales (VIII-7 à 9).
- Supposons maintenant qu'on a en plus $\mathcal{L} = \mathcal{L}^+$. Dans l'expression (VIII-41) de $\tilde{\gamma}(\tau)$, on peut remplacer $F(\tau)$ par $\varphi F(\tau)$ puisque $F(\tau)$ appartient au sous espace orthogonal à A. On a donc

$$\tilde{\gamma}(\tau) = -\langle A | \frac{i}{\hbar} \mathcal{L} \varphi | F(\tau) \rangle \qquad \text{(VIII-42)}$$

Or, le bra $-\langle A| \frac{i}{\hbar} \mathcal{L} \varphi$ est le bra associé au ket $\frac{i}{\hbar} \varphi \mathcal{L}^+ | A \rangle$ qui est égal à $\frac{i}{\hbar} \varphi \mathcal{L} | A \rangle = | F(0) \rangle$ si $\mathcal{L} = \mathcal{L}^+$.

Donc

$$\text{si } \mathcal{L} = \mathcal{L}^+, \quad \tilde{\gamma}(\tau) = \langle F(0) | F(\tau) \rangle \qquad \text{(VIII-43)}$$

En d'autres termes, si $\mathcal{L} = \mathcal{L}^+$, la fonction $\tilde{\gamma}(\tau)$ qui décrit la friction retardée est tout simplement le produit scalaire entre les forces de Langevin aux instants 0 et τ, ce qui, avec un choix judicieux du produit scalaire, peut être identifié à la fonction d'autocorrélation de la force de Langevin

(10) Récapitulation des résultats obtenus

- Soit A une variable du système à laquelle on s'intéresse plus particulièrement
- En introduisant les projecteurs $P = |A\rangle\langle A|$ et $\varphi = 1 - P$, on démontre de manière très générale que $A(t)$ obéit à une équation d'évolution ayant la forme d'une équation de Langevin généralisée du type de (VII-36)

$$\boxed{\frac{d}{dt} | A(t) \rangle = i \Omega | A(t) \rangle - \int_0^t \tilde{\gamma}(\tau) \, | A(t-\tau) \rangle \, d\tau + | F(t) \rangle} \qquad \text{(VIII-44)}$$

avec

$$\boxed{\begin{aligned} |F(t)\rangle &= e^{i \varphi \mathcal{L} \varphi t/\hbar} \frac{i}{\hbar} \varphi \mathcal{L} |A\rangle = e^{i \varphi \mathcal{L} \varphi t/\hbar} \varphi |\dot{A}\rangle \\ \Omega &= \frac{1}{\hbar} \langle A | \mathcal{L} | A \rangle \\ \tilde{\gamma}(\tau) &= - \langle A | i \frac{\mathcal{L}}{\hbar} F(\tau) \rangle \end{aligned}} \qquad \text{(VIII-45)}$$

On a de plus

$$\boxed{\langle A | F(t) \rangle = 0 \quad \text{pour } t \geq 0} \qquad \text{(VIII-46)}$$

équation analogue à l'équation (VII-39) du chapitre précédent exprimant que la force de Langevin à l'instant $t \geq 0$ n'est pas corrélée avec la vitesse initiale, et qui permet de montrer, après projection des 2 membres de (VIII-44) sur $\langle A|$ que

$$\boxed{\text{Pour } t \geq 0 \quad \frac{d}{dt} \langle A | A(t) \rangle = i \Omega \langle A | A(t) \rangle - \int_0^t \tilde{\gamma}(\tau) \langle A | A(t-\tau) \rangle \, d\tau} \qquad \text{(VIII-47)}$$

équation très analogue (au terme d'évolution propre près) à l'équation d'évolution de la fonction d'autocorrélation de v [VII - 34]

- les équations (VIII-44) et (VIII-47) sont valable quel que soit le produit scalaire choisi. Si de plus $\mathcal{L}$ est hermitique, on a

$$\boxed{\mathcal{L} = \mathcal{L}^+ \longrightarrow \quad \tilde{\gamma}(\tau) = \langle F(0) | F(\tau) \rangle} \qquad \text{(VIII-48)}$$

<u>Remarque</u> quelle que soit la variable A, les équations précédentes demeurent valables. Elle découlent de l'application des projecteurs P et Q aux équations de Heisenberg. Tout au long de ce §, on a pourtant parlé de la seule variable lente A et du sous espace orthogonal rapide. Une telle idée physique sert en effet de fil directeur pour éclairer la suite des calculs. De plus, il est clair que les équations précédentes ne sont concrètement utilisables que si la fonction de mémoire $\tilde{\gamma}(\tau)$ a une mémoire très courte, permettant d'introduire des approximations intéressantes. Or, d'après (VIII-48), $\tilde{\gamma}(\tau)$ n'a une largeur en temps très faible que si A évolue beaucoup plus lentement que toutes les autres variables

- En conclusion, on voit qu'on peut dériver des équations de Heisenberg des équations tout à fait analogues à celles du chapitre précédent introduites à propos de l'équation de Langevin généralisée.
  . Avant de discuter dans les chapitres suivants un certain nombre d'applications des équations précédente indiquons brièvement comment on peut les généraliser au cas où l'on s'intéresse à plusieurs variables.

C - Généralisation à plusieurs variable.

- Soient $A_1, A_2 \dots A_r$ les variables auxquelles on s'intéresse (parce que ce sont les variables lentes du système).

- Supposons d'abord que les A_i sont orthonormés : $\langle A_i | A_j \rangle = \delta_{ij}$ les formules (VIII.31), (VIII.32), (VIII-35) demeurent valables, à condition de remplacer A par A_i, P par (VIII-21) et Q par $1-P$. La même suite de calculs conduit alors aux équations :

$$\frac{d}{dt} |A_i(t)\rangle = i \sum_{j=1}^{r} \Omega_{ji} |A_j(t)\rangle - \sum_{j=1}^{r} \int_0^t \tilde{\gamma}_{ji}(\tau) |A_j(t-\tau)\rangle \, d\tau + |F_i(t)\rangle \qquad \text{(VIII-49)}$$

avec

$$\left\{ \begin{aligned} |F_i(t)\rangle &= e^{iQ\mathcal{L}Qt/\hbar} \frac{i}{\hbar} Q\mathcal{L} |A_i\rangle = e^{iQ\mathcal{L}Qt/\hbar} Q |\dot{A}_i\rangle \\ \Omega_{ji} &= \frac{1}{\hbar} \langle A_j | \mathcal{L} | A_i \rangle \\ \tilde{\gamma}_{ji}(\tau) &= - \langle A_j | i \frac{\mathcal{L}}{\hbar} F_i(\tau) \rangle \end{aligned} \right. \qquad \text{(VIII-50)}$$

On a de plus

$$\langle A_j | F_i(t) \rangle = 0 \qquad \text{(VIII-51)}$$

$$t \geq 0 \qquad \frac{d}{dt} \langle A_k | A_i(t) \rangle = +i \sum_j \Omega_{ji} \langle A_k | A_j(t) \rangle - \sum_j \int_0^t \tilde{\gamma}_{ji}(\tau) \langle A_k | A_j(t-\tau) \rangle \, d\tau \qquad \text{(VIII-52)}$$

Enfin $\mathcal{L} = \mathcal{L}^+ \longrightarrow \quad \tilde{\gamma}_{ji}(\tau) = \langle F_j(0) | F_i(\tau) \rangle$ (VIII-53)

– Toutes les formules précédentes se généralisent aisément au cas où les $|A_i\rangle$ ne sont pas orthonormés. Il suffit d'utiliser la forme (VIII-23) du projecteur P [rappelons que $|\vec{A}\rangle$ est une matrice ligne, d'éléments $|A_i\rangle$, $\langle\vec{A}|$ une matrice colonne d'éléments $\langle A_j|$, et par suite $\langle\vec{A}|\vec{A}\rangle$ une matrice carrée d'éléments $\langle A_i|A_j\rangle$]. On obtient ainsi sans difficulté :

$$\frac{d}{dt}|\vec{A}(t)\rangle = i|\vec{A}(t)\rangle\vec{\vec{\Omega}} - \int_0^t d\tau\, |\vec{A}(t-\tau)\rangle \vec{\vec{\gamma}}(\tau) + |\vec{F}(t)\rangle \qquad \text{(VIII-54)}$$

avec

$$\left\{\begin{array}{l} |\vec{F}(t)\rangle = e^{i\varphi\mathcal{L}\varphi t/\hbar}\, \frac{i}{\hbar}\varphi\mathcal{L}|\vec{A}\rangle = e^{i\varphi\mathcal{L}\varphi t/\hbar}\, \varphi|\dot{\vec{A}}\rangle \\ \vec{\vec{\Omega}} = \frac{1}{\hbar}\left(\langle\vec{A}|\vec{A}\rangle\right)^{-1} \langle\vec{A}|\mathcal{L}|\vec{A}\rangle \\ \vec{\vec{\gamma}}(\tau) = \left(\langle\vec{A}|\vec{A}\rangle\right)^{-1} \langle\vec{A}|\frac{i}{\hbar}\mathcal{L}|\vec{F}(\tau)\rangle \end{array}\right. \qquad \text{(VIII-55)}$$

On a également :

$$\langle\vec{A}|\vec{F}(t)\rangle = 0 \qquad \text{(VIII-56)}$$

$$\frac{d}{dt}\langle\vec{A}|\vec{A}(t)\rangle = i\langle\vec{A}|\vec{A}(t)\rangle\vec{\vec{\Omega}} - \int_0^t d\tau\, \langle\vec{A}|\vec{A}(t-\tau)\rangle\vec{\vec{\gamma}}(\tau) \qquad \text{(VIII-57)}$$

et enfin, si $\mathcal{L} = \mathcal{L}^+$

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}^+ \longrightarrow \quad \vec{\vec{\gamma}}(\tau) = \left(\langle\vec{A}|\vec{A}\rangle\right)^{-1} \langle\vec{F}(0)|\vec{F}(\tau)\rangle \qquad \text{(VIII-58)}$$