Fonctions de Corrélation et Fonctions de Mémoire pour un système en équilibre thermodynamique

Buts de ce chapitre.

- Présenter une première application des équations de Mori.
  Obtention d'équations exactes pour les fonctions de corrélation intéressantes relatives à un système en équilibre thermodynamique.
  Ces équations relient les fonctions de corrélation à d'autres fonctions importantes, les fonctions de mémoire, dont la théorie de Mori donne une interprétation physique très simple : les fonctions de mémoire sont des fonctions de corrélation des forces de Langevin agissant sur les variables étudiées

- Etablir un certain nombre de relations exactes pour ces 2 fonctions.
  Propriétés de symétrie, relations entre les moments des 2 fonctions, relations de dispersion, développement en fractions continues ....
  Ces résultats sont très utiles pour guider les approximations.

- Montrer les analogies qui existent entre fonctions de corrélation et fonctions de mémoire d'une part, propagateur et self-énergie de l'autre.

- Montrer l'importance de la notion de positivité qui est à la base des diverses propriétés étudiées dans ce chapitre.

A - Choix du produit scalaire

(1) Système étudié - But final du calcul

- On s'intéresse dans ce chapitre à un système isolé, d'hamiltonien H, en équilibre thermodynamique à la température T, décrit donc par l'opérateur densité

$$\rho_{eq} = Z^{-1}\, e^{-\beta H} \qquad (IX\text{-}1)$$

(avec $\beta = 1/kT$ et $Z = \mathrm{Tr}\, e^{-\beta H}$). Comme dans le chapitre sur la réponse linéaire, les diverses observables sont supposées centrées

$$\langle A \rangle_{eq} = \mathrm{Tr}\, \rho_{eq} A = 0 \qquad (IX\text{-}2)$$

- On veut calculer les fonctions de corrélations canoniques ou symétriques d'un certain nombre d'observables A_i ($i = 1, 2, \dots r$) auxquelles on s'intéresse plus particulièrement, parce qu'elles évoluent beaucoup plus lentement que les autres et que certaines de ces fonctions de corrélation sont directement reliées à des signaux expérimentaux.

(2) Comment ramener le calcul d'une fonction de corrélation à celui d'une amplitude de transition dans l'espace de Liouville ?

- Dans l'espace de Liouville, une observable A_i évolue suivant

$$|A_i(t)\rangle = e^{i\mathcal{L}t/\hbar}\, |A_i\rangle \qquad (IX\text{-}3)$$

- Si l'on a choisi un produit scalaire dans l'espace de Liouville, satisfaisant aux propriétés VIII-7 à 9, on peut alors considérer "l'amplitude de transition"

$$\langle A_j | e^{i\mathcal{L}t/\hbar} | A_i \rangle = \langle A_j | A_i(t) \rangle \qquad (IX\text{-}3)$$

qui est un nombre complexe associé aux 2 observables A_i et A_j, la 1ère prise à l'instant t, la 2ème à l'instant 0 et qui, géométriquement, représente la projection sur A_j du mouvement de $A_i(t)$.

– Or nous avons introduit au chapitre précédent 2 exemples de produit scalaire

$$\langle A | B \rangle = \frac{1}{\beta} \int_0^\beta d\lambda \langle e^{\lambda H} A^+ e^{-\lambda H} B \rangle_{eq} \qquad (IX\text{-}4)$$

$$\langle A | B \rangle = \frac{1}{2} \langle A^+ B + B A^+ \rangle_{eq} \qquad (IX\text{-}5)$$

qui satisfont aux relations (VIII-7 à 9) et sont de plus tels que

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}^+ \qquad (IX\text{-}6)$$

– On voit alors immédiatement que, si l'on choisit l'un des 2 produits scalaires (IX-4) ou (IX-5) et si A_i et A_j sont hermitiques ($A_i = A_i^+$, $A_j = A_j^+$), l'amplitude de transition (IX-3) coincide avec une fonction de corrélation (canonique si l'on choisit IX-4, symétrique si l'on choisit IX-5)

$$\begin{cases} \text{Produit scalaire (IX-4)} \longrightarrow \langle A_j | e^{i\mathcal{L}t/\hbar} | A_i \rangle = \tilde{K}_{A_j A_i}(t) \\ \text{Produit scalaire (IX-5)} \longrightarrow \langle A_j | e^{i\mathcal{L}t/\hbar} | A_i \rangle = \tilde{S}_{A_j A_i}(t) \end{cases} \qquad (IX\text{-}7)$$

On peut ainsi, en choisissant convenablement le produit scalaire, ramener le calcul des fonctions de corrélation à celui d'amplitudes de transition et utiliser par suite les équations intégrodifférentielle (VIII-57) établies au chapitre précédent pour de telles amplitudes.

(3) Equations importantes et notations utilisées dans ce chapitre

– A partir de maintenant nous appellerons $\tilde{\mathcal{C}}_{AA}(t)$ la fonction de corrélation

$$\tilde{\mathcal{C}}_{AA}(t) = \langle A | e^{i\mathcal{L}t/\hbar} | A \rangle \qquad (IX\text{-}8)$$

qui se réduit à $\tilde{K}_{AA}(t)$ ou $\tilde{S}_{AA}(t)$ suivant que l'on choisit le produit scalaire (IX-4) ou (IX-5). Dans le cas à r variables A_i, il faudrait écrire

$$\tilde{\mathcal{C}}_{\vec{A}\vec{A}}(t) = \langle \vec{A} | e^{i\mathcal{L}t/\hbar} | \vec{A} \rangle \qquad (IX\text{-}9)$$

où $\langle \vec{A} |$ est la matrice colonne d'éléments $\langle A_j |$, $| \vec{A} \rangle$ la matrice ligne d'éléments $| A_i \rangle$, mais, pour simplifier les notations, nous ne mettrons plus de flèches sur A, étant bien entendu que $\tilde{\mathcal{C}}_{AA}(t)$ est un nombre ou une matrice carrée $r \times r$ suivant que $r = 1$ ou $r > 1$.

– Nous appellerons désormais fonction de mémoire $\tilde{\mathcal{M}}_{AA}(t)$ la matrice carrée $\vec{\gamma}(t)$ introduite dans le chapitre précédent [cf équation (VIII-55)], et qui, par suite de l'hermiticité de $\mathcal{L}$ (équation IX-6), est proportionnelle à la fonction de corrélation de la force de Langevin

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{M}}_{AA}(t) &= (\langle A | A \rangle)^{-1} \langle F(0) | F(t) \rangle \\ &= (\langle A | A \rangle)^{-1} \langle A | \frac{\mathcal{L}}{\hbar} \mathcal{P} \, e^{i \mathcal{P} \frac{\mathcal{L}}{\hbar} \mathcal{P} t} \, \mathcal{P} \frac{\mathcal{L}}{\hbar} | A \rangle \end{aligned} \qquad (IX\text{-}10)$$

– On appelle toujours Ω la matrice $r \times r$

$$\Omega = (\langle A | A \rangle)^{-1} \langle A | \frac{\mathcal{L}}{\hbar} | A \rangle \qquad (IX\text{-}11)$$

– Avec ces nouvelles notations, l'équation fondamentale (VIII-57) s'écrit :

$$\boxed{\frac{d}{dt}\tilde{\mathcal{C}}_{AA}(t) = i\,\tilde{\mathcal{C}}_{AA}(t)\,\Omega - \int_0^t d\tau\,\tilde{\mathcal{C}}_{AA}(t-\tau)\,\tilde{\mathcal{M}}_{AA}(\tau)} \qquad (IX-12)$$

(L'ordre des symboles est important si $r > 1$ car $\tilde{\mathcal{C}}$, Ω, $\tilde{\mathcal{M}}$ sont alors des matrices $r \times r$).

– Réécrivons enfin l'équation de Langevin généralisée (VIII-59)

$$\frac{d}{dt}|A(t)\rangle = i\,|A(t)\rangle\,\Omega - \int_0^t d\tau\,|A(t-\tau)\rangle\,\tilde{\mathcal{M}}_{AA}(\tau) + |F(t)\rangle \qquad (IX-13)$$

$$|F(t)\rangle = e^{i\mathcal{Q}\frac{\mathcal{L}}{\hbar}\mathcal{Q}t}\, i\,\mathcal{Q}\frac{\mathcal{L}}{\hbar}\,|A\rangle \qquad (IX-14)$$

B – Evolution des valeurs moyennes à un temps

① Valeur moyenne de la force de Langevin dans l'état d'équilibre

– Comme on connaît ici l'opérateur densité (IX-1) du système (indépendant du temps dans le point de vue de Heisenberg), on peut calculer la valeur moyenne de la force de Langevin dans l'état d'équilibre et vérifier que cette valeur moyenne est bien nulle.

– De (IX-14) on déduit aisément que

$$i\hbar\frac{d}{dt}|F(t)\rangle = -\mathcal{Q}\mathcal{L}\mathcal{Q}\,|F(t)\rangle = -\mathcal{Q}\mathcal{L}\,|F(t)\rangle \qquad (IX-15)$$

Comme l'équation (IX-15) est une équation différentielle linéaire du 1er ordre en t, il suffit, pour montrer que $\langle F(t)\rangle_{eq} = 0$, de vérifier que $\frac{d}{dt}\langle F(t)\rangle_{eq} = 0$ et que $\langle F(0)\rangle_{eq} = 0$

– En prenant la trace du produit des 2 membres de (IX-15) par ρ_{eq}, on obtient, compte tenu de l'égalité $\mathcal{Q} = 1 - \mathcal{P} = 1 - |A\rangle(\langle A|A\rangle)^{-1}\langle A|$

$$i\hbar\frac{d}{dt}\langle F(t)\rangle_{eq} = -\mathrm{Tr}\,\rho_{eq}\left[\mathcal{L}\,F(t\rangle - A\left(\langle A|A\rangle\right)^{-1}\langle A|\mathcal{L}|F(t)\rangle\right] \qquad (IX-16)$$

Comme A est centré $\mathrm{Tr}\,\rho_{eq}A = 0$ et le dernier terme de (IX-16) est nul. Le 1er terme s'écrit

$$-\mathrm{Tr}\,\rho_{eq}\,\mathcal{L}\,F(t) = -\mathrm{Tr}\,\rho_{eq}\left[HF - FH\right] \qquad (IX-17)$$

En utilisant l'invariance d'une trace dans une permutation circulaire et le fait que ρ_{eq} commute avec H, on démontre aisément que ce terme est nul.

– Des raisonnements analogues permettent de montrer que :

$$\langle F(0)\rangle_{eq} = \frac{i}{\hbar}\,\mathrm{Tr}\,\rho_{eq}\left[\mathcal{L}\,A - A\,(\langle A|A\rangle)^{-1}\langle A|\mathcal{L}|A\rangle\right] = 0 \qquad (IX-18)$$

– En conclusion, que le produit scalaire choisi soit (IX-4) ou (IX-5), on a

$$\langle F(t)\rangle_{eq} = 0 \qquad (IX-19)$$

② Evolution des valeurs moyennes à partir d'un état initial légèrement hors d'équilibre

– Avec un opérateur densité autre que (IX-1), $\langle F(t)\rangle$ n'a aucune raison d'être nul. C'est ce qui se passe notamment lorsqu'on part d'un état initial légèrement hors d'équilibre pour lequel $\langle A(0)\rangle \neq 0$, le système évoluant ensuite sous le seul effet de l'hamiltonien H. En prenant la trace du produit des 2 membres de (IX-13) par l'opérateur densité $\rho(0)$, on obtient l'équation d'évolution des moyennes à 1 temps :

$$\frac{d}{dt}\langle A(t)\rangle = i\,\langle A(t)\rangle\,\Omega - \int_0^t d\tau\,\langle A(t-\tau)\rangle\,\tilde{M}_{AA}(\tau) + \langle F(t)\rangle \qquad (IX-20)$$

– Cherchons à préciser davantage l'opérateur densité $\rho(0)$. On dispose maintenant de 2 informations sur le système : H est une constante du mouvement puisqu'il régit l'évolution du système pour $t>0$ et $\langle A(0)\rangle \neq 0$. L'opérateur densité qui maximise l'entropie compte tenu de ces 2 contraintes s'écrit :

$$\rho(0) = \frac{1}{Z}\, e^{-\beta(H - aA)} \qquad (IX-21)$$

où a est le paramètre conjugué de A. On peut aisément montrer(*) que le terme d'ordre 1 en a dans le développement de $\rho(0)$ en puissances de a est proportionnel à

$$\rho_{eq} \int_0^\beta d\lambda\, e^{\lambda H} A\, e^{-\lambda H} \qquad (IX-22)$$

de sorte que, à l'ordre le plus bas en a, on a :

$$\langle F(t)\rangle \sim \int_0^\beta d\lambda\, \langle e^{\lambda H} A\, e^{-\lambda H} F(t)\rangle_{eq} \qquad (IX-23)$$

– Supposons alors que l'on a choisi le produit scalaire (IX-4). Dans ce cas, on a

$$\langle F(t)\rangle \sim \langle A\,|\,F(t)\rangle \qquad \langle A(t)\rangle \sim \langle A\,|\,A(t)\rangle \qquad (IX-24)$$

Mais d'après (IX-14), comme $\mathcal{P}|A\rangle = 0$, $\langle A|F(t)\rangle = 0$. Donc avec le choix (IX-4), $\langle F(t)\rangle = 0$ et l'évolution de $\langle A(t)\rangle$ s'écrit

$$\text{P}^{t}\text{ scalaire (IX-4)} \rightarrow \quad \frac{d}{dt}\langle A(t)\rangle = i\,\langle A(t)\rangle\,\Omega - \int_0^t d\tau\,\langle A(t-\tau)\rangle\,\tilde{M}_{AA}(\tau) \qquad (IX-25)$$

équation qui coïncide avec celle de $\tilde{C}_{AA}(t) = \tilde{K}_{AA}(t)$.

On retrouve ainsi une propriété déjà mentionnée lors de l'étude de la réponse linéaire : la fonction de corrélation canonique $\tilde{K}_{AA}(t)$ décrit, pour $t>0$, la <u>relaxation</u> de $\langle A\rangle$ sur un système perturbé par A et légèrement hors d'équilibre à $t=0$

– Réciproquement, si l'on impose à l'équation de Langevin généralisée de conduire à l'équation (IX-25) pour l'évolution des valeurs moyennes à 1 temps à partir d'un état légèrement hors d'équilibre [ce qui revient à imposer à $\langle F(t)\rangle$ d'être nul], on montre aisément que le produit scalaire doit être (IX-4). C'est ainsi que procède Mori dans son article original pour introduire le produit scalaire (IX-4).

Il faut bien noter cependant que le choix du produit scalaire dépend de la grandeur physique que l'on désire étudier. Suivant que l'on est intéressé par la relaxation du système ou par la dynamique des fluctuations dans l'état d'équilibre, il faut choisir (IX-4) ou (IX-5).

<u>Remarque : Signification physique de la norme $\langle A|A\rangle$ de A</u>

– Si l'on a choisi le produit scalaire (IX-4), on a

$$\langle A|A\rangle = \tilde{K}_{AA}(0) \qquad (IX-26)$$

Or, d'après les équations (V-50) et (V-40) établies dans le chapitre sur la réponse linéaire, $\tilde{K}_{AA}(0)$ est lié à la valeur hors d'équilibre $\langle A(0)\rangle$

(*) Il suffit, pour le voir, d'utiliser l'identité (VIII-6) où l'on pose $t = i\beta\hbar$, $\tau = i\hbar\lambda$, $X = H - aA$, $Y = H$, puis de remplacer X par Y dans l'intégrale de (VIII-6), puisque l'on fait un calcul d'ordre 1 en a, et que $X - Y = -aA$ est déjà d'ordre 1 en a.

atteinte à $t=0$ par le système perturbé par $-a\,e^{\varepsilon t}\,\theta(-t)\,A$. De manière plus précise,

$$\frac{\langle A(0)\rangle}{a} = \beta\,\tilde{K}_{AA}(0) = \chi_{AA}(0) \qquad (IX\text{-}27)$$

où $\chi_{AA}(0)$ est la susceptibilité statique (à fréquence nulle). On a donc

$$\langle A|A\rangle = \beta^{-1}\chi_{AA}(0) = kT\,\chi_{AA}(0) \qquad (IX\text{-}28)$$

$\langle A|A\rangle$ est donc, au facteur kT près, une <u>susceptibilité statique</u>.

– Si l'on a choisi par contre (IX-5), on a

$$\langle A|A\rangle = \langle A^2\rangle_{eq} \qquad (IX\text{-}29)$$

$\sqrt{\langle A|A\rangle}$ est alors l'<u>écart quadratique moyen</u> de A dans l'état d'équilibre.

Après ces quelques considérations sur les moyennes à 1 temps, revenons maintenant aux fonctions de corrélation et aux fonctions de mémoire.

C – Etude des fonctions de corrélation et de mémoire dans l'espace des fréquences.

Dans ce §, nous étudions la forme que prend, après T.F., l'équation intégrodifférentielle (IX-12) dans l'espace des fréquences.

① Transformée de Fourier – Laplace des fonctions de corrélation et de mémoire

– Le dernier terme de (IX-12) n'est pas un vrai produit de convolution à cause des limites sur l'intégrale en τ. Pour pouvoir étendre ces limites d'intégration à $\pm\infty$, on est donc amené à introduire les 2 nouvelles fonctions

$$\tilde{C}_{AA}(t) = \tilde{\mathcal{C}}_{AA}(t)\,\theta(t) \qquad \tilde{M}_{AA}(t) = \tilde{\mathcal{M}}_{AA}(t)\,\theta(t) \qquad (IX\text{-}30)$$

qui permettent de réécrire (IX-12) sous une forme

$$t\geq 0 \qquad \frac{d}{dt}\tilde{C}_{AA}(t) = \langle A|A\rangle\,\delta(t) + i\,\tilde{C}_{AA}(t)\,\Omega - \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau\;\tilde{C}_{AA}(t-\tau)\,\tilde{M}_{AA}(\tau) \qquad (IX\text{-}31)$$

où apparaît explicitement la valeur initiale $\langle A|A\rangle$ de $\tilde{\mathcal{C}}_{AA}(t)$

– Introduisons alors les T.F. $C_{AA}(\omega)$ et $M_{AA}(\omega)$ de $\tilde{C}_{AA}(t)$ et $\tilde{M}_{AA}(t)$

$$C_{AA}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt\,e^{i\omega t}\,\tilde{C}_{AA}(t) = \int_0^{\infty} dt\,e^{i\omega t}\,\tilde{\mathcal{C}}_{AA}(t) \qquad (IX\text{-}32)$$

$$M_{AA}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt\,e^{i\omega t}\,\tilde{M}_{AA}(t) = \int_0^{\infty} dt\,e^{i\omega t}\,\tilde{\mathcal{M}}_{AA}(t) \qquad (IX\text{-}33)$$

Il faut bien noter que $C_{AA}(\omega)$ n'est pas la T.F. de la "vraie" fonction de corrélation $\tilde{\mathcal{C}}_{AA}(t)$ puisque la dernière intégrale de (IX-32) va de 0 à $+\infty$. On appelle parfois $C_{AA}(\omega)$ la transformée de Fourier – Laplace de $\tilde{\mathcal{C}}_{AA}(t)$ puisqu'on l'obtient en prenant la transformée de Laplace de $\tilde{\mathcal{C}}_{AA}(t)$ [où l'intégrale sur dt de $e^{-pt}\,\tilde{\mathcal{C}}_{AA}(t)$ va de 0 à $+\infty$] et en y remplaçant p par $-i\omega$, ou encore la "T.F. à 1 côté" (en anglais "one-sided" Fourier transform), par opposition à la vraie T.F. $\mathcal{C}_{AA}(\omega)$ de $\tilde{\mathcal{C}}_{AA}(t)$ qui est une "T.F. à 2 côtés" ("Two-sided" F.T.)

$$\mathcal{C}_{AA}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt\;e^{i\omega t}\;\tilde{\mathcal{C}}_{AA}(t) \qquad (IX\text{-}34)$$

– Pour bien comprendre les raisons de l'introduction de ces diverses fonctions et de ces divers types de T.F., il n'est peut être pas inutile de donner dès maintenant une vue d'ensemble du calcul tel qu'il se rencontre le plus souvent.

(i) Le signal expérimental est en général relié à la "vraie" fonction de corrélation $\tilde{C}_{AA}(t)$, plus précisément à la "vraie TF" $\mathcal{C}_{AA}(\omega)$

(ii) Pour pouvoir manipuler efficacement l'équation (IX-12), il faut introduire les transformées de Fourier-Laplace $C_{AA}(\omega)$ et $M_{AA}(\omega)$

(iii) En fait, les propriétés de symétrie, étudiées plus loin, permettent de remonter de $\tilde{C}_{AA}(t)$ à $\tilde{\mathcal{C}}_{AA}(t)$ [$\tilde{\mathcal{C}}_{AA}(t)$ est en général une fonction paire ou impaire de t] et par suite de $C_{AA}(\omega)$ à $\mathcal{C}_{AA}(\omega)$ [Suivant la parité de $\tilde{\mathcal{C}}_{AA}(t)$, $\mathcal{C}_{AA}(\omega)$ est la partie réelle ou imaginaire de $C_{AA}(\omega)$].

(iv) D'où le principe du calcul : transformer l'équation intégrodifférentielle (IX-12) en équation algébrique grâce à une transformation de Fourier-Laplace, résoudre cette équation pour $C_{AA}(\omega)$, moyennant éventuellement certaines approximations sur $M_{AA}(\omega)$, utiliser enfin les symétries pour remonter à $\mathcal{C}_{AA}(\omega)$.

(v) Autre avantage appréciable de la transformation de Fourier-Laplace : les fonctions $\tilde{C}_{AA}(t)$ et $\tilde{M}_{AA}(t)$ sont <u>causales</u>. Donc, les parties réelles et imaginaires de $C_{AA}(\omega)$ [ou de $M_{AA}(\omega)$] sont liées par des <u>relations de dispersion</u>.

② Equations algébriques reliant fonctions de corrélation et fonctions de mémoire dans l'espace des fréquences.

— Par T.F., l'équation (IX-31) devient :

$$-i\omega\, C_{AA}(\omega) = \langle A|A\rangle + i\, C_{AA}(\omega)\,\Omega - C_{AA}(\omega)\, M_{AA}(\omega) \qquad \text{(IX-35)}$$

d'où l'on tire (attention à l'ordre des symboles qui sont des matrices $r \times r$)

$$\boxed{C_{AA}(\omega) = \langle A|A\rangle \frac{i}{\omega + \Omega + i M_{AA}(\omega)}} \qquad \text{(IX-36)}$$

— Par ailleurs, en reportant directement les expressions opératorielles (IX-8) et (IX-10) de $\tilde{\mathcal{C}}_{AA}(t)$ et $\tilde{M}_{AA}(t)$ dans les équations de définition (IX-32 et 33) de $C_{AA}(\omega)$ et $M_{AA}(\omega)$ [et en introduisant en plus un facteur de convergence $e^{-\varepsilon t}$ sur l'intégrale en t], on obtient :

$$\boxed{\begin{aligned} C_{AA}(\omega) &= \lim_{\varepsilon\to 0_+} \langle A|\frac{i}{\omega + i\varepsilon + \mathcal{L}}|A\rangle \qquad &\text{(IX-37)}\\ M_{AA}(\omega) &= \lim_{\varepsilon\to 0_+} \left(\langle A|A\rangle\right)^{-1} \langle \dot{A}|\mathcal{Q}\frac{i}{\omega + i\varepsilon + \mathcal{Q}\mathcal{L}\mathcal{Q}}\mathcal{Q}|\dot{A}\rangle \qquad &\text{(IX-38)}\end{aligned}}$$

(On a réintégré $1/\hbar$ dans $\mathcal{L}$ pour simplifier l'écriture)

— L'équation (IX-36) relie directement les fonctions de corrélation aux fonctions de mémoire, alors que les équations (IX-37) et (IX-38) donnent l'expression explicite de $C_{AA}(\omega)$ et $M_{AA}(\omega)$ en fonction de A, $\mathcal{L}$, et des projecteurs $\mathcal{P}$ et $\mathcal{Q}$.

③ Analogies entre fonctions de corrélation et propagateurs, fonctions de mémoire et self-énergies.

— Comme nous l'avons déjà indiqué plus haut, une fonction de corrélation peut, grâce à un choix judicieux du produit scalaire, être réinterprétée comme un élément de matrice de l'opérateur d'évolution $e^{i\mathcal{L}t}$ entre 2 vecteurs A_i et A_j de $\mathcal{E}_L$ appartenant au sous espace des variables intéressantes. D'où l'analogie entre $\tilde{\mathcal{C}}_{AA}(t)$ et une amplitude de transition dans l'espace des états $\mathcal{E}$, qui est un élément de matrice de e^{-iHt} entre 2 vecteurs φ_i et φ_j de $\mathcal{E}$ appartenant au sous espace intéressant de $\mathcal{E}$

$$\tilde{C}_{AA}(t) = \langle A | e^{i\mathcal{L}t} | A\rangle \quad \longleftrightarrow \quad \tilde{U}_{\varphi\varphi}(t) = \langle \varphi | e^{-iHt} | \varphi \rangle \qquad (IX-39)$$

– On peut poursuivre l'analogie sur les transformées de Fourier Laplace

$$C_{AA}(\omega) = \langle A | \frac{i}{\omega + i\varepsilon + \mathcal{L}} | A \rangle \quad \longleftrightarrow \quad G_{\varphi\varphi}(\omega) = \langle \varphi | \frac{i}{\omega + i\varepsilon - H} | \varphi \rangle \qquad (IX-40)$$

$C_{AA}(\omega)$ et $G_{\varphi\varphi}(\omega)$ peuvent être considérés comme les valeurs au bord supérieur des résolvantes $1/(z+\mathcal{L})$ de $\mathcal{L}$ dans $\mathcal{E}_L$ et $1/(z-H)$ de H dans $\mathcal{E}$.

– L'écriture de $C_{AA}(\omega)$ sous la forme (IX-36) grâce à l'introduction d'opérateurs de projection n'est autre que l'analogue de l'écriture de $G_{\varphi\varphi}(\omega)$ sous la forme

$$G_{\varphi\varphi}(\omega) = \frac{1}{\omega - \bar{H} - \bar{R}(\omega)} \qquad (IX-41)$$

où $\bar{H}$ et $\bar{R}(\omega)$ sont les restrictions, au sous espace intéressant de $\mathcal{E}$, de l'hamiltonien H et de l'opérateur déplacement ou de self-énergie $R(\omega)$

L'équivalent de $\bar{H}$ est donc ici Ω, alors que la fonction de mémoire $M_{AA}(\omega)$ est, à un facteur multiplicatif près, l'équivalent d'une self-énergie

Les zéros du dénominateur de (IX-41) sont en général complexes et décrivent les "états instables" du système, la partie réelle donnant l'énergie de ces états et la partie imaginaire leur largeur. De même, les zéros du denominateur de (IX-36) sont aussi en général complexes et donnent les fréquences et les largeurs des résonances du système telles qu'elles apparaissent à travers les fonctions de corrélation.

– De telles analogies peuvent être developpées de manière fructueuse dans les 2 sens.

Par exemple, ci dessous, nous étendons à (IX-36) une méthode d'étude graphique, introduite dans le cours 75-76, pour comprendre comment on passe de façon continue d'un régime du type Weisskopf-Wigner (exponentielle décroissante) à un régime de type Rabi (oscillant). Dans le cas présent, la même methode permet de comprendre comment le comportement plus ou moins exponentiel ou plus ou moins oscillant de la fonction de corrélation est déterminé par la forme de la fonction de mémoire.

Reciproquement, le développement en fractions continues de $C_{AA}(\omega)$, établi dans le § suivant, peut inspirer des développements analogues sur la résolvante de H dans l'espace des états et améliorer ainsi des déterminations perturbatives des états propres de H.

4 Développement en fractions continues de la fonction de corrélation.

– Comme nous allons faire ci dessous un raisonnement par récurrence, il est commode de poser

$$\begin{cases} |f_0\rangle = |A\rangle \\ \mathcal{L}_0 = \mathcal{L} \\ P_0 = |f_0\rangle (\langle f_0 | f_0 \rangle)^{-1} \langle f_0 | \\ \mathcal{Q}_0 = 1 - P_0 \end{cases} \qquad (IX-42)$$

– les equations (IX-36, 37, 38) s'écrivent alors

$$C_{AA}(\omega) = \langle f_0 | \frac{i}{\omega + \mathcal{L}_0} | f_0 \rangle$$

$$= \langle f_0 | f_0 \rangle \frac{1}{-i\omega - i\Omega_0 + M_{11}(\omega)} \qquad (IX-43)$$

avec

$$\Omega_0 = (\langle f_0 | f_0 \rangle)^{-1} \langle f_0 | \mathcal{L}_0 | f_0 \rangle \qquad (IX-44)$$

$$M_{11}(\omega) = (\langle f_0 | f_0 \rangle)^{-1} \langle f_1 | \frac{i}{\omega + \mathcal{L}_1} | f_1 \rangle \qquad (IX-45)$$

où l'on a posé

$$|f_1\rangle = i\,\mathcal{P}_0 \mathcal{L}_0 |f_0\rangle = i(1-P_0)\mathcal{L}|A\rangle \qquad (IX-46)$$

$$\mathcal{L}_1 = \mathcal{P}_0 \mathcal{L}_0 \mathcal{P}_0 = (1-P_0)\mathcal{L}(1-P_0) \qquad (IX-47)$$

– Soient $\mathcal{E}_0$ le sous espace sous-tendu par les A_i ($i=1\ldots r$) dans l'espace de Liouville $\mathcal{E}_L$, $\mathcal{S}_0$ le sous espace supplémentaire sur lequel projette $\mathcal{P}_0$ (figure 1 a)

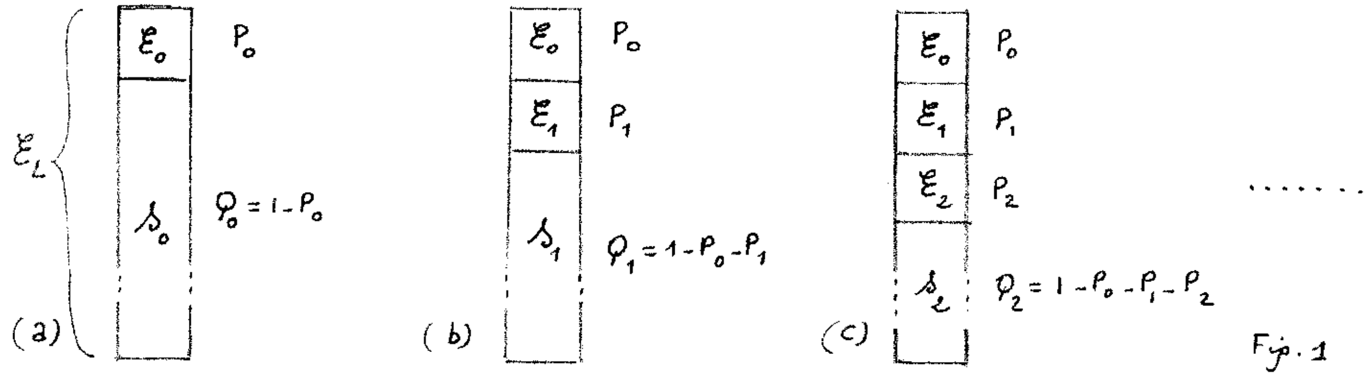

Fig. 1

D'après (IX-46, 47), $|f_1\rangle$ appartient à $\mathcal{S}_0$ et $\mathcal{L}_1$ agit dans $\mathcal{S}_0$. On peut donc, dans $\mathcal{S}_0$, recommencer pour l'amplitude $\langle f_1 | \frac{i}{\omega + \mathcal{L}_1} | f_1 \rangle$ qui apparaît dans (IX-45) le même calcul qui, dans $\mathcal{E}_L$, permet de passer de la 1ère à la 2ème ligne de (IX-43).

– Introduisons pour cela le projecteur

$$P_1 = |f_1\rangle (\langle f_1 | f_1 \rangle)^{-1} \langle f_1 | \qquad (IX-48)$$

sur le sous espace $\mathcal{E}_1$ sous tendu par les $|f_1\rangle$. Soit $\mathcal{P}_1$ le projecteur sur le sous espace $\mathcal{S}_1$ supplémentaire de $\mathcal{E}_1$ dans $\mathcal{S}_0$, qui est aussi le sous espace supplémentaire dans $\mathcal{E}_L$ de la somme directe $\mathcal{E}_0 \oplus \mathcal{E}_1$ [cf fig 1 b]

On a donc

$$\mathcal{P}_1 = 1 - P_0 - P_1 \qquad (IX-49)$$

$$\mathcal{P}_1 \mathcal{P}_0 = \mathcal{P}_0 \mathcal{P}_1 = \mathcal{P}_1 \qquad (IX-50)$$

Introduisons également, comme en (IX-46) et (IX-47)

$$|f_2\rangle = i\,\mathcal{P}_1 \mathcal{L}_1 |f_1\rangle = (i)^2 \mathcal{P}_1 \mathcal{P}_0 \mathcal{L}_0 \mathcal{P}_0 \mathcal{P}_0 \mathcal{L} |f_0\rangle = (i)^2 \mathcal{P}_1 \mathcal{L}_0 \mathcal{P}_0 \mathcal{L}_0 |f_0\rangle$$
$$= (i)^2 (1 - P_0 - P_1)\mathcal{L}(1-P_0)\mathcal{L}|A\rangle \qquad (IX-51)$$

$$\mathcal{L}_2 = \mathcal{P}_1 \mathcal{L}_1 \mathcal{P}_1 = \mathcal{P}_1 \mathcal{P}_0 \mathcal{L}_0 \mathcal{P}_0 \mathcal{P}_1 = (1-P_0-P_1)\mathcal{L}(1-P_0-P_1) \qquad (IX-52)$$

(On a utilisé IX-47, 46, 49, 42). Il vient alors, par généralisation de (IX-43)

$$\langle f_1 | \frac{i}{\omega + \mathcal{L}_1} | f_1 \rangle = \langle f_1 | f_1 \rangle \frac{1}{-i\omega - i\Omega_1 + M_{22}(\omega)} \qquad (IX-53)$$

où Ω_1 et $M_{22}(\omega)$ sont donnés par les généralisations de (IX-44) et (IX-45)

$$\Omega_1 = (\langle f_1 | f_1 \rangle)^{-1} \langle f_1 | \mathcal{L} | f_1 \rangle \qquad (IX-54)$$

$$M_{22}(\omega) = (\langle f_1 | f_1 \rangle)^{-1} \langle f_2 | \frac{i}{\omega + \mathcal{L}_2} | f_2 \rangle \qquad (IX-55)$$

On obtient ainsi une nouvelle expression pour la fonction de corrélation $C_{AA}(\omega)$ en reportant (IX-53) dans (IX-45) puis dans (IX-43)

$$C_{AA}(\omega) = \langle f_0|f_0\rangle \cfrac{1}{-i\omega - i\Omega_0 + \Delta_1^2 \cfrac{1}{-i\omega - i\Omega_1 + M_{22}(\omega)}} \qquad (IX-56)$$

où l'on a posé

$$\Delta_1^2 = (\langle f_0|f_0\rangle)^{-1}\langle f_1|f_1\rangle \qquad (IX-57)$$

– Rien n'empêche de continuer, c-à-d d'introduire

- les projecteurs $P_2 = |f_2\rangle(\langle f_2|f_2\rangle)^{-1}\langle f_2|$ (IX-58)

$\mathcal{P}_2 = 1 - P_0 - P_1 - P_2$ (IX-59)

sur les sous espaces $\mathcal{E}_2$ et $\mathcal{S}_2$ (voir figure 1 c)

- le vecteur $|f_3\rangle = i\mathcal{P}_2\mathcal{L}_2|f_2\rangle = (i)^3(1-P_0-P_1-P_2)\mathcal{L}(1-P_0-P_1)\mathcal{L}(1-P_0)\mathcal{L}|A\rangle$ (IX-60)

- l'opérateur $\mathcal{L}_3 = \mathcal{P}_2\mathcal{L}_2\mathcal{P}_2 = (1-P_0-P_1-P_2)\mathcal{L}(1-P_0-P_1-P_2)$ (IX-61)

et d'obtenir

$$\langle f_2|\frac{i}{\omega+\mathcal{L}_2}|f_2\rangle = \langle f_2|f_2\rangle \frac{1}{-i\omega - i\Omega_2 + M_{33}(\omega)} \qquad (IX-62)$$

où

$$\Omega_2 = (\langle f_2|f_2\rangle)^{-1}\langle f_2|\mathcal{L}|f_2\rangle \qquad (IX-63)$$

$$M_{33}(\omega) = (\langle f_2|f_2\rangle)^{-1}\langle f_3|\frac{i}{\omega+\mathcal{L}_3}|f_3\rangle \qquad (IX-64)$$

– Et ainsi de suite, ce qui donne finalement pour $C_{AA}(\omega)$

$$C_{AA}(\omega) = \langle f_0|f_0\rangle \cfrac{1}{-i\omega - i\Omega_0 + \Delta_1^2 \cfrac{1}{-i\omega - i\Omega_1 + \Delta_2^2 \cfrac{1}{-i\omega - i\Omega_2 + \Delta_3^2 \cfrac{1}{-i\omega - i\Omega_3 + \Delta_4^2 \cfrac{1}{-i\omega \ldots\ldots}}}}} \qquad (IX-65)$$

avec

$$\Omega_n = (\langle f_n|f_n\rangle)^{-1}\langle f_n|\mathcal{L}|f_n\rangle \qquad (IX-66)$$

$$\Delta_n^2 = (\langle f_{n-1}|f_{n-1}\rangle)^{-1}\langle f_n|f_n\rangle \qquad (IX-67)$$

$$|f_n\rangle = (i)^n(1-P_0-P_1-\cdots-P_{n-1})\mathcal{L}(1-P_0-\cdots-P_{n-2})\mathcal{L}\ldots\ldots(1-P_1)\mathcal{L}(1-P_0)\mathcal{L}|A\rangle \qquad (IX-68)$$

$$P_n = |f_n\rangle(\langle f_n|f_n\rangle)^{-1}\langle f_n| \qquad (IX-69)$$

– L'intérêt d'un tel développement est qu'il n'y apparait que des grandeurs statiques, comme des normes $\langle f_n|f_n\rangle$ ou des élément de matrice de $\mathcal{L}$ (proportionnels à $\langle f_n|\dot{f}_n\rangle$, c-à-d à des corrélations entre $|f_n\rangle$ et $|\dot{f}_n\rangle$ prises au même instant)

La fonction de corrélation $C_{AA}(\omega)$, qui décrit la dynamique des fluctuations, s'exprime donc entièrement en termes de corrélation statiques $\langle f_n|\dot{f}_n\rangle$, de susceptibilités statiques [voir IX-28] ou d'écarts quadratiques moyens dans l'état d'équilibre [voir IX-29]

Si l'une des grandeurs Δ_i^2 subit des variations anormales, par exemple parce que certaines susceptibilités statiques varient de manière anormale au voisinage d'un point de transition, il importe de pousser le développement en fractions continues jusqu'à ce que Δ_i^2 apparaisse (quitte à le tronquer plus loin) de manière à faire apparaître explicitement dans l'expression de $C_{AA}(\omega)$ les grandeurs qui varient de manière anormale.