Espace de Liouville

Cyril Falvo et Vincent Pouthier

November 7, 2003

1 Introduction

L'état quantique d'un système microscopique est décrit à l'aide de l'opérateur densité $\rho(t)$. Si on note H l'hamiltonien du système, l'évolution de l'opérateur densité est donnée par l'équation:

$$i\partial_t \rho = [H, \rho] \tag{1}$$

On peut alors definir un super opérateur $\hat{L}$ qui ne peut agir que sur des opérateur

$$\hat{L}\rho = [L, \rho] \tag{2}$$

l'équation d'évolution devient

$$i\partial_t \rho = \hat{L}\rho \tag{3}$$

Cette équation prend la même forme que l'équation de Schrödinger

$$i\partial_t |\psi(t)\rangle = H|\psi(t)\rangle \tag{4}$$

où $|\psi(t)\rangle$ appartient à $\mathcal{E}$ l'espace des états qui est un espace de Hilbert. Par analogie on definit un nouvel espace, l'espace de liouville, noté $\mathcal{L}$ dans lequel ρ devient un vecteur noté $|\rho\rangle\rangle$. Dans $\mathcal{E}$, ρ est un opérateur c'est a dire qu'il appartient à $\mathcal{E} \otimes \mathcal{E}^*$ où $\mathcal{E}^*$ est le dual de $\mathcal{E}$. On en deduit donc la structure de $\mathcal{L}$

$$\mathcal{L} = \mathcal{E} \otimes \mathcal{E}^* \tag{5}$$

Le super opérateur $\hat{L}$ est alors definis comme un opérateur dans $\mathcal{L}$. L'équation (3) sécrit alors

$$i\partial_t |\rho(t)\rangle\rangle = \hat{L}|\rho(t)\rangle\rangle \tag{6}$$

2 Définitions

2.1 Vecteurs de $\mathcal{L}$

L'ensemble des opérateurs de $\mathcal{E}$ formé par le produits $|a\rangle\langle b|$ définit une base pour $\mathcal{L}$ noté $|ab^\dagger\rangle\rangle$. Dès lors tout opérateur A de $\mathcal{E}$ est un vecteur de $\mathcal{L}$ peut être développé sur la base $|ab^\dagger\rangle\rangle$

$$|A\rangle\rangle = \sum_{a,b} A_{ab} |ab^\dagger\rangle\rangle \tag{7}$$

où $A_{ab} = \langle a|A|b\rangle$. L'espace dual de $\mathcal{L}$ noté $\mathcal{L}^*$ ($\equiv \mathcal{L}$) à pour base $\langle\langle a^\dagger b|$ qui est definit dans $\mathcal{E}\otimes\mathcal{E}^*$ par $|b\rangle\langle a|$. On définis le produit scalaire entre deux vecteurs par

$$\langle\langle A|B\rangle\rangle = T_R[A^\dagger B] \tag{8}$$

On a alors

$$\begin{aligned} \langle\langle a^\dagger b|cd^\dagger\rangle\rangle &= \sum_e \langle e|b\rangle\langle a|c\rangle\langle d|e\rangle && (9) \\ &= \delta_{a,c}\delta_{b,d} && (10) \end{aligned}$$

Donc la base $|ab^\dagger\rangle\rangle$ est une base othonormée. On introduit également une relation de fermeture

$$\sum_{a,b} |ab^\dagger\rangle\rangle\langle\langle a^\dagger b| = 1 \tag{11}$$

Et on verifie

$$\begin{aligned} |A\rangle\rangle &= \sum_{a,b} \langle\langle a^\dagger b|A\rangle\rangle \ |ab^\dagger\rangle\rangle \\ &= \sum_{a,b} T_R[|b\rangle\langle a|A] \ |ab^\dagger\rangle\rangle \\ &= \sum_{a,b,c} \langle c|b\rangle\langle a|A|c\rangle \ |ab^\dagger\rangle\rangle \\ &= \sum_{a,b} A_{ab}|ab^\dagger\rangle\rangle \end{aligned}$$

on retrouve bien l'equation (7) en utilisant ces définitions. On à également

$$\langle\langle a^\dagger b|A\rangle\rangle = A_{ab} \tag{12}$$

2.2 Opérateurs dans $\mathcal{L}$

Dans $\mathcal{L}$, l'action d'un opérateur $\hat{O}$ sur un vecteur $|A\rangle\rangle$ se traduit par l'opération de commutation dans $\mathcal{E}$ c'est à dire

$$\hat{O}|A\rangle\rangle = |[O, A]\rangle\rangle \tag{13}$$

En utilisant (7) et (12) on obtient

$$\begin{aligned} \langle\langle a^\dagger b|\hat{O}|A\rangle\rangle &= \sum_{c,d} \langle\langle a^\dagger b|\hat{O}|cd^\dagger\rangle\rangle A_{cd} \\ &= (OA)_{ab} - (AO)_{ab} \\ &= \sum_c O_{ac}A_{cb} - A_{ac}O_{cb} \\ &= \sum_{c,d} O_{ac}\delta_{db}A_{cd} - O_{db}\delta_{ac}A_{cd} \end{aligned}$$

On en déduit immédiatement la relation reliant les élements de matrices de $\hat{O}$ dfans la base de $\mathcal{L}$ et ceux de O dans la base de $\mathcal{E}$

$$\langle\langle a^\dagger b|\hat{O}|cd^\dagger\rangle\rangle = O_{ac}\delta_{db} - O_{db}\delta_{ac} \tag{14}$$

On definit $\hat{L}$, l'opérateur associé a l'hamiltonien du système, on le nomme Liouvillien.

Théorème 1 *Soit $\{|a\rangle\}$ et $\{E_a\}$ les vecteurs propres et valeurs propres de l'hamiltonien H. Alors les vecteurs propres et les valeurs propres du Liouvillien $\hat{L}$ sont $\{|ab^\dagger\rangle\rangle\}$ et $\{E_a - E_b\}$.*

En effet, on a

$$\begin{aligned}
\langle\langle c^\dagger d|\hat{L}|ab^\dagger\rangle\rangle &= H_{ca}\delta_{bd} - H_{bd}\delta_{ca} \\
&= (E_a - E_b)\delta_{ca}\delta_{bd} \\
&= (E_a - E_b)\langle\langle c^\dagger d|ab^\dagger\rangle\rangle
\end{aligned}$$

2.3 Opérateur évolution

Dans $\mathcal{E}$, la représentation d'Heisenberg d'un opérateur A est

$$A(t) = U^\dagger(t)AU(t) \tag{15}$$

Avec $U(t) = e^{-iHt}$ l'opérateur d'évolution associé à H. Posons

$$\hat{U}(t) = e^{-i\hat{L}t} \tag{16}$$

On trouve immédiatement que

$$\hat{U}(t)|ab^\dagger\rangle\rangle = e^{-i(E_a-E_b)t}|ab^\dagger\rangle\rangle \tag{17}$$

$$\langle\langle a^\dagger b|\hat{U}^\dagger(t) = e^{i(E_a-E_b)t}\langle\langle a^\dagger b| \tag{18}$$

En utilisant (17) et (18) on obtient

$$\begin{aligned}
|A(t)\rangle\rangle &= \sum_{ab} A_{ab}(t)\ |ab^\dagger\rangle\rangle \\
&= \sum_{ab} e^{iE_a t}A_{ab}e^{-iE_b}\ |ab^\dagger\rangle\rangle \\
&= \sum_{ab} e^{i(E_a-E_b)t}\langle\langle a^\dagger b|A\rangle\rangle\ |ab^\dagger\rangle\rangle \\
&= \sum_{ab}\langle\langle a^\dagger b|\hat{U}^\dagger(t)|A\rangle\rangle\ |ab^\dagger\rangle\rangle
\end{aligned}$$

D'où

$$|A(t)\rangle\rangle = \hat{U}^\dagger(t)|A\rangle\rangle \tag{19}$$

$$
\begin{aligned}
A_{ab} &= \sum_{cd} \langle\langle a^\dagger b|\hat{U}^\dagger(t)|cd^\dagger\rangle\rangle\langle\langle c^\dagger d|A\rangle\rangle \\
&= \sum_{cd} \langle\langle a^\dagger b|\hat{U}^\dagger(t)|cd^\dagger\rangle\rangle A_{cd}
\end{aligned}
$$

Or

$$
\begin{aligned}
A_{ab}(t) &= \langle a|U^\dagger(t)AU(t)|b\rangle \\
&= \sum_{cd} \langle a|U^\dagger(t)|c\rangle\langle d|U(t)|b\rangle A_{cd}
\end{aligned}
$$

On en déduit donc

$$
\langle\langle a^\dagger b|\hat{U}^\dagger(t)|cd^\dagger\rangle\rangle = \langle a|U^\dagger(t)|c\rangle\langle d|U(t)|b\rangle \tag{20}
$$

Cette expression nous donne une relation entre les élements de matrices de $\hat{U}^\dagger$ dans la base de $\mathcal{L}$ et ceux de U et $U^\dagger$ dans la base de $\mathcal{E}$

3 Méthode des projecteurs

Soit un système physique en contact d'un bain. $\hat{L} = \hat{L}_A + \hat{L}_B + \Delta\hat{L}$. $\hat{L}$ est le Liouvillien du système total, $\hat{L}_A$ est le liouvillien du système physique qui nous intéresse, $\hat{L}_B$ est le liouvillien du bain et $\Delta\hat{L}$ est le liouvillien d'intéraction. $\Delta\hat{L}$ est definis de tel sorte que sa moyenne sur le bain soit nulle $\langle\Delta\hat{L}\rangle_B = 0$, il suffit de l'intégrer dans la définition de $\hat{L}_A$. On cherche à calculer des quantités physique du type

$$
F(t) = \langle O(t)\rangle = \langle\langle\rho|O(t)\rangle\rangle = \langle\langle\rho|e^{i\hat{L}t}|O\rangle\rangle \tag{21}
$$

Où O est un opérateur (où un vecteur dans $\mathcal{L}$) ne dépendant pas de l'état du bain. Si on suppose qu'a l'instant $t = 0$, il n'y a pas de correlation statistique entre le le système A et le bain alors ρ peut être écrit comme le produit tensoriel de la matrice densité du sytème a et de la matrice densité du bain. Ainsi

$$
F(t) = T_{R_A}[\rho_A T_{R_B}[\rho_B e^{i\hat{L}t}]O] \tag{22}
$$

Ainsi on va devoir calculer $\langle e^{i\hat{L}t}\rangle_B$. Pour cela on va établir son équation d'évolution, une equation pilote, ceci repose sur l'utilisation de ce théorème

Théorème 2 *$\forall$ P et Q deux opérateurs quelconques de $\mathcal{L}$ tel que P+Q=1, alors l'indentitée opératorielle suivante est toujours vérifiée*

$$
e^{i\hat{L}t} = e^{iQ\hat{L}t} + i\int_0^t dt' e^{i\hat{L}t'} P\hat{L} e^{iQ\hat{L}(t-t')} \tag{23}
$$

En effet, On note $U^\dagger(t) = e^{i\hat{L}t}$

$$
\partial_t U^\dagger(t) = iU^\dagger(t)P\hat{L} + iU^\dagger(t)Q\hat{L}
$$

On cherche une solution du type $U^\dagger(t) = f(t)e^{iQ\hat{L}t}$

$$\partial_t U^\dagger(t) = \partial_t f(t)e^{iQ\hat{L}t} + if(t)e^{iQ\hat{L}t}Q\hat{L} \quad = \quad if(t)e^{iQ\hat{L}t}P\hat{L} + if(t)e^{iQ\hat{L}t}Q\hat{L}$$

d'où

$$\partial_t f(t) = if(t)e^{iQ\hat{L}t}P\hat{L}e^{-iQ\hat{L}t}$$

cette équation a pour solution

$$f(t) = 1 + i\int_0^t dt' f(t')e^{iQ\hat{L}t}P\hat{L}e^{-iQ\hat{L}t}$$

il ne reste alors plus qu'a multiplier par $e^{iQ\hat{L}t}$ et on obtient bien l'équation (21).

On va choisir P tel que $PA = \langle A\rangle_B$ c'est le choix de Zwanzig-Mori mais d'autre choix sont possibles.

$$\begin{aligned}
\partial_t\langle e^{i\hat{L}t}\rangle_B &= P\partial_t e^{i\hat{L}t} \\
&= P\partial_t(e^{iQ\hat{L}t} + i\int_0^t dt' e^{i\hat{L}t'}P\hat{L}e^{iQ\hat{L}(t-t')}) \\
&= iPQ\hat{L}e^{iQ\hat{L}t} + iPe^{i\hat{L}t}P\hat{L} - \int_0^t dt' Pe^{i\hat{L}t'}P\hat{L}e^{iQ\hat{L}(t-t')}Q\hat{L} \\
&= i\langle e^{i\hat{L}t}\rangle_B\langle\hat{L}\rangle_B - \int_0^t dt'\langle e^{i\hat{L}t'}\rangle_B\langle\hat{L}e^{iQ\hat{L}(t-t')}Q\hat{L}\rangle_B
\end{aligned}$$

Revenons au calcul de F(t)

$$\begin{aligned}
\partial_t\langle O(t)\rangle_B &= i\langle e^{i\hat{L}t}\rangle_B\langle\hat{L}\rangle_B O - \int_0^t dt'\langle e^{i\hat{L}(t-t')}\rangle_B\langle\hat{L}e^{iQ\hat{L}t'}Q\hat{L}\rangle_B O \\
&= i\langle e^{i\hat{L}t}\rangle_B\langle\hat{L}\rangle_B O - \int_0^t dt'\langle e^{i\hat{L}(t-t')}\rangle_B M(t')O
\end{aligned}$$

Avec $M(t) = \langle\hat{L}e^{iQ\hat{L}t}Q\hat{L}\rangle_B$. On peut simplifier l'expression de $M(t)$ dans le cas d'un système A en contact avec un bain. Remarquons tout d'abord cette propriétée.

$$\langle A\hat{L}_B\rangle_B = \sum_{\alpha,\beta} P_\beta\langle\langle\alpha^\dagger\alpha|A\hat{L}_B|\beta\beta^\dagger\rangle\rangle = 0 \tag{24}$$

On a alors

$$\begin{aligned}
M(t) &= \langle\hat{L}e^{iQ\hat{L}t}Q\hat{L}\rangle_B \\
&= \langle\hat{L}e^{iQ\hat{L}t}\hat{L}\rangle_B - \langle\hat{L}e^{iQ\hat{L}t}\rangle_B\langle\hat{L}\rangle_B \\
&= \langle\hat{L}e^{iQ\hat{L}t}\rangle_B\hat{L}_A + \langle\hat{L}e^{iQ\hat{L}t}\Delta\hat{L}\rangle_B - \langle\hat{L}e^{iQ\hat{L}t}\rangle_B\hat{L}_A \\
&= \hat{L}_A Pe^{iQ\hat{L}t}\Delta\hat{L} + \langle\Delta\hat{L}e^{iQ\hat{L}t}\Delta\hat{L}\rangle_B \\
&= L_A\langle\Delta\hat{L}\rangle_B + \langle\Delta\hat{L}e^{iQ\hat{L}t}\Delta\hat{L}\rangle_B
\end{aligned}$$

on obtient donc

$$M(t) = \langle \Delta\hat{L} e^{iQ\hat{L}t} \Delta\hat{L} \rangle_B \tag{25}$$

On a utilisé ci-dessus les propriétes $\langle \Delta\hat{L} \rangle_B = 0$, $PQ = 0$ et équation (24). En injectant (23) dans $M(t)$ on obtient

$$\begin{aligned}
M(t) &= \langle \Delta\hat{L} e^{i\hat{L}t} \Delta\hat{L} \rangle_B - i \int_0^t dt' \langle \Delta\hat{L} e^{i\hat{L}t'} P \hat{L} e^{iQ\hat{L}(t-t')} \Delta\hat{L} \rangle_B \\
&= \langle \Delta\hat{L} e^{i\hat{L}t} \Delta\hat{L} \rangle_B - i \int_0^t dt' \langle \Delta\hat{L} e^{i\hat{L}t'} \rangle_B \langle \hat{L} e^{iQ\hat{L}(t-t')} \Delta\hat{L} \rangle_B \\
&= \langle \Delta\hat{L} e^{i\hat{L}t} \Delta\hat{L} \rangle_B - i \int_0^t dt' \langle \Delta\hat{L} e^{i\hat{L}t'} \rangle_B \langle \Delta\hat{L} e^{iQ\hat{L}(t-t')} \Delta\hat{L} \rangle_B \\
M(t) &= \langle \Delta\hat{L} e^{i\hat{L}t} \Delta\hat{L} \rangle_B - i \int_0^t dt' \langle \Delta\hat{L} e^{i\hat{L}t'} \rangle_B M(t-t') \qquad (26)
\end{aligned}$$

On obtient donc une équation intégrale pour $M(t)$. On va se placer maintenant dans le cas ou le liouvillien d'intéraction $\Delta\hat{L}$ est petit. On voit tout de suite que $M(t)$ est d'ordre $(\Delta\hat{L})^2$. On utilise le developpement

$$\begin{aligned}
e^{i\hat{L}t} &= T_- e^{i \int_0^t dt' \Delta\hat{L}(t')} e^{i\hat{L}_0 t} \\
e^{i\hat{L}t} &= e^{i\hat{L}_0 t} + i \int_0^t dt_1 e^{i\hat{L}_0 t_1} \Delta\hat{L} e^{i\hat{L}_0 (t-t_1)} \\
&+ i^2 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 e^{i\hat{L}_0 t_2} \Delta\hat{L} e^{i\hat{L}_0 (t_1-t_2)} \Delta\hat{L} e^{i\hat{L}_0 (t-t_1)} + \ldots \qquad (27)
\end{aligned}$$

Et donc on obtient l'équation pour $M(t)$

$$\begin{aligned}
M(t) &= \langle \Delta\hat{L} e^{i\hat{L}_0 t} \Delta\hat{L} \rangle_B \\
&+ i \int_0^t dt_1 \langle \Delta\hat{L} e^{i\hat{L}_0 t_1} \Delta\hat{L} e^{i\hat{L}_0 (t-t_1)} \Delta L \rangle_B - \langle \Delta\hat{L} e^{i\hat{L}_0 t_1} \rangle_B M(t-t_1) \\
&+ i^2 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \langle \Delta\hat{L} e^{i\hat{L}_0 t_2} \Delta\hat{L} e^{i\hat{L}_0 (t_1-t_2)} \Delta\hat{L} e^{i\hat{L}_0 (t-t_1)} \Delta\hat{L} \rangle_B \\
&- \langle \Delta\hat{L} e^{i\hat{L}_0 t_2} \Delta\hat{L} e^{i\hat{L}_0 (t_1-t_2)} \rangle_B M(t-t_1) + \mathcal{O}((\Delta\hat{L})^5) \qquad (28)
\end{aligned}$$

Le terme $\langle \Delta\hat{L} e^{i\hat{L}_0 t_1} \rangle_B$ est nul. Et en reinjectant (28), jusqu'a l'ordre $(\Delta\hat{L})^4$ on obtient

$$\begin{aligned}
M(t) &= \langle \Delta\hat{L} e^{i\hat{L}_0 t} \Delta\hat{L} \rangle_B \\
&+ i \int_0^t dt_1 \langle \Delta\hat{L} e^{i\hat{L}_0 t_1} \Delta\hat{L} e^{i\hat{L}_0 (t-t_1)} \Delta L \rangle_B \\
&+ i^2 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \langle \Delta\hat{L} e^{i\hat{L}_0 t_2} \Delta\hat{L} e^{i\hat{L}_0 (t_1-t_2)} \Delta\hat{L} e^{i\hat{L}_0 (t-t_1)} \Delta\hat{L} \rangle_B \\
&- \langle \Delta\hat{L} e^{i\hat{L}_0 t_2} \Delta\hat{L} e^{i\hat{L}_0 (t_1-t_2)} \rangle_B \langle \Delta\hat{L} e^{i\hat{L}_0 (t-t_1)} \Delta\hat{L} \rangle_B + \mathcal{O}((\Delta\hat{L})^5) \qquad (29)
\end{aligned}$$

Finalement on obtient l'équation pilote à l'ordre $(\Delta\hat{L})^2$

$$\partial_t \langle O(t)\rangle_B \quad = \quad i\langle e^{i\hat{L}t}\rangle_B \langle \hat{L}\rangle_B O - \int_0^t dt' \langle e^{i\hat{L}(t-t')}\rangle_B \langle \Delta\hat{L} e^{i\hat{L}_0 t'} \Delta\hat{L}\rangle_B O$$