

La théorie des équations maîtresses dites sans produit de convolution

Vincent Pouthier
Institut UTINAM UMR CNRS 6213
Université de Franche-Comté
25030 Besançon cedex, France

12 décembre 2008

Résumé

Le but de ces quelques lignes est d'exposer en détail le formalisme des équations maîtresses dites sans produit de convolution. Basé sur une méthode de projecteur dans l'espace de Liouville, ce formalisme permet de construire une équation d'évolution pour la matrice densité réduite d'un système quantique en contact avec un bain thermique. A l'inverse des approches standard, il conduit à une équation maîtresse locale en temps traduisant une renormalisation différente des interactions entre le système et le bain. L'intérêt de cette approche réside dans son efficacité pour traiter les systèmes dont la dynamique est fortement non-markovienne. En outre, bien que permettant un développement systématique par rapport à l'interaction entre le système et le bain, elle conduit à une équation maîtresse à l'ordre deux par rapport au couplage qui est une meilleure approximation de la solution exacte que l'équation d'évolution générée par les approches usuelles dites avec produit de convolution.

Table des matières

1	Position du problème	3
1.1	Introduction	3
1.2	Description du système et hypothèses de travail	4
1.3	La RDM dans le point de vue de Schrödinger	6
1.4	La RDM dans le point de vue de Heisenberg	8
1.5	Conclusion	9
2	Equation maîtresse sans produit de convolution	12
2.1	Systèmes d'équations couplées	12
2.2	Expression de $U_{PQ}^\dagger(t)$	13
2.3	Procédure de suppression de la convolution	15
2.4	Equation maîtresse TCL	16
2.5	Expression de $\Sigma(t)$	16
2.6	Equations fondamentales de la théorie TCL	18
2.7	Développement formel de l'opérateur $\Sigma(t)$	19
3	Théorie des perturbations	22
3.1	Développement formel du Liouvillien $\delta L(t)$	22
3.2	Développement de Dyson de $U^\dagger(t)$	23
3.2.1	Equation de base	24
3.2.2	Développement de Dyson standard	25

3.2.3	Développement de Dyson non standard	26
3.3	Développement perturbatif de $\Sigma(t)$	29
3.3.1	Développement d'ordre 1	29
3.3.2	Développement d'ordre 2	30
3.3.3	Développement d'ordre 3	30
3.4	Développement perturbatif de $\delta L(t)$	32
3.4.1	Développement d'ordre 2	32
3.4.2	Développement d'ordre 3	32
3.4.3	Développement d'ordre 4	33
3.4.4	Conclusion	34
4	Equation maîtresse pour le RDM	36

Chapitre 1

Position du problème

1.1 Introduction

Dans la théorie des systèmes quantiques ouverts [1, 2], la méthode des projecteurs est un outil puissant dont le but est d'éliminer l'information superflue pour extraire uniquement l'information nécessaire à l'étude du système en question [3, 4, 5]. Cette approche permet d'obtenir une équation pilote, appelée équation maîtresse généralisée (GME), qui caractérise l'évolution temporelle de la matrice densité réduite (RDM) d'un système A en contact avec un bain thermique B . Sous sa forme standard, la méthode des projecteurs conduit à une GME qui présente une forte non-localité temporelle. Le couplage entre A et B est caractérisé par un produit de convolution entre la RDM $\sigma(t)$ et un objet $\mathcal{K}(t)$ appelé noyau mémoire :

$$i\partial_t\sigma(t) = [H_A, \sigma(t)] - i \int_0^t dt_1 \mathcal{K}(t_1)\sigma(t - t_1) \quad (1.1)$$

où H_A désigne l'Hamiltonien propre du système A . Une telle structure montre clairement que l'état du système à un instant t dépend de l'histoire de son interaction avec le bain entre les instants 0 et t . On qualifie alors ce type de GME d'équation maîtresse avec produit de convolution (TC-GME).

De manière générale, le formalisme TC permet un traitement exact de l'interaction entre A et B à tous les ordres des perturbations. Malheureusement, un tel traitement n'est pas toujours réalisable en pratique, principalement à cause de la structure complexe de la GME. Il existe cependant une classe de problèmes pour lesquels l'approche TC montre toute sa puissance. En effet, dans certaines situations, le noyau mémoire est décrit par une fonction qui décroît rapidement au cours du temps. Ceci est par exemple le cas lorsque le bain, considéré comme un système gigantesque, présente un spectre énergétique continu. La décroissance du noyau mémoire s'effectue alors sur une échelle de temps appelé temps de corrélation du bain qui apparaît souvent court devant le temps typique d'évolution libre du système A . Dans une telle situation, que l'on qualifie de limite markovienne, il est possible de remplacer le produit de convolution par un simple produit : la GME devient locale en temps. Elle possède une

structure simple et peut par conséquent être résolue de manière analytique ou numérique. Dans cette limite markovienne, la GME s'écrit finalement :

$$i\partial_t\sigma(t) \approx [H_A, \sigma(t)] - i\mathcal{R}\sigma(t) \text{ avec } \mathcal{R} = \int_0^\infty dt_1 \mathcal{K}(t_1) \quad (1.2)$$

Le formalisme TC devient difficile à mettre en oeuvre lorsque l'utilisation de la limite markovienne n'est plus suffisante pour décrire correctement la physique mise en jeu. Tout d'abord, si l'on s'intéresse à l'évolution du système A sur une échelle de temps relativement courte, alors on ne peut plus ignorer la non-localité temporelle de la TC-GME. Ensuite, dans les systèmes réels (nanostructures, systèmes biologiques réels), les effets de taille finie conduisent à une discrétisation du spectre énergétique du bain thermique. Le noyau mémoire ne tend plus vers zéro mais montre des récurrences temporelles dont la période est inversement proportionnelle à la différence entre deux énergies propres consécutives du spectre du bain. Dans ce cas, la dynamique devient fortement non-markovienne et le caractère temporel non-local de la GME joue un rôle fondamental.

Pour caractériser la dynamique d'un système quantique ouvert qui présente une dynamique non-markovienne, une autre technique de projection a été formulée dans les années 80 [6, 7]. Cette méthode, basée sur l'élaboration d'une renormalisation différente de la série des perturbations, permet de générer des équations d'évolutions locales en temps. Elle conduit à une équation maîtresse dite sans produit de convolution (TCL-GME) dans laquelle le couplage avec le bain se réduit à un simple produit entre un opérateur de relaxation local en temps $\mathcal{J}(t)$ et la RDM du système A (voir les études récentes suivantes [8, 9, 10, 11, 12, 13, 14]) :

$$i\partial\sigma(t) = [H_A, \sigma(t)] - i\mathcal{J}(t)\sigma(t) \quad (1.3)$$

Le but de ces quelques lignes est donc de présenter une description détaillée de la méthode TCL-GME. Nous ne considérerons pas la physique d'un phénomène particulier mais nous nous attacherons plutôt à exposer une approche très technique de la méthode. Nous supposons donc connues les bases de la physique statistique des phénomènes hors équilibres et en particulier les notions de RDM, de projecteur et d'espace de Liouville.

1.2 Description du système et hypothèses de travail

Soit A le système physique dont on désire étudier les propriétés. La dynamique quantique de ce système est décrite par un Hamiltonien H_A qui agit dans l'espace des états \mathcal{E}_A . En outre, on supposera connue une base $\{|x\rangle\}$, complète et orthonormée, permettant de sous-tendre l'espace \mathcal{E}_A . Le système A est en contact avec un bain thermique B dont les propriétés quantiques sont caractérisées par un Hamiltonien H_B agissant dans l'espace des états du bain \mathcal{E}_B . Nous supposons connue la base propre de H_B formée par un ensemble de vecteurs orthogonaux $\{|\alpha\rangle\}$ associés aux valeurs propres $\{\Omega_\alpha\}$. Les deux systèmes A et B interagissent

à travers le couplage ΔH si bien que la dynamique du super système $\mathcal{S} = A+B$ est gouvernée par l'Hamiltonien total H . Agissant dans l'espace des états $\mathcal{E}_S = \mathcal{E}_A \otimes \mathcal{E}_B$, cet Hamiltonien est défini par :

$$H = H_A + H_B + \Delta H \quad (1.4)$$

A un instant initial $t = 0$, on considérera que l'état du système A est décrit par la matrice densité ρ_A . Nous ne précisons pas la forme de ρ_A sachant qu'elle dépend explicitement du problème considéré. A l'inverse, nous supposons que le bain forme un réservoir d'énergie à l'équilibre thermodynamique à la température T . La matrice densité initiale du bain, notée ρ_B , correspond alors à une distribution de Boltzmann dans l'ensemble canonique définie par :

$$\rho_B = \frac{e^{-\beta H_B}}{\text{Tr}[e^{-\beta H_B}]} \quad (1.5)$$

où $\beta = 1/k_B T$, k_B étant la constante de Boltzmann. Dans ces conditions, l'état initial de \mathcal{S} sera caractérisé par la matrice densité ρ . Pour tenir compte de l'existence d'éventuelles de corrélations statistiques entre A et B , on pourra écrire ρ selon les deux façons équivalentes suivantes :

$$\rho = \rho_A \rho_B \rho_c^{(h)} \text{ ou } \rho = \rho_c^{(s)} \rho_B \rho_A \quad (1.6)$$

où $\rho_c^{(h)}$ et $\rho_c^{(s)}$, bien que différentes, sont deux matrices qui rendent compte d'un même phénomène, c'est-à-dire la non-indépendance initiale entre A et B . Nous verrons par la suite pourquoi introduire ces deux notations.

Pour étudier l'évolution de la matrice densité au cours du temps et réaliser des prédictions sur la valeur possible d'observables fondamentales, il convient de résoudre l'équation de Liouville. Dans la théorie des systèmes hors équilibre, une telle procédure est grandement simplifiée lorsque l'on développe les calculs dans l'espace de Liouville. Ainsi, l'espace de Liouville est défini comme le produit tensoriel de l'espace des états par son dual : $\mathcal{E}_L = \mathcal{E}_S \otimes \mathcal{E}_S^\dagger$. Dans \mathcal{E}_L , la dynamique du système \mathcal{S} est décrite par des super opérateurs associés aux opérateurs usuels de Hilbert. En particulier, le Liouvillien L associé à H est défini par la relation de commutation suivante :

$$L... = [H, ...] \quad (1.7)$$

De la même façon, le Liouvillien L_A associé à l'évolution libre du système A , le Liouvillien L_B décrivant le bain et le Liouvillien d'interaction ΔL sont définis par :

$$L_A... = [H_A, ...] ; L_B... = [H_B, ...] \text{ et } \Delta L... = [\Delta H, ...] \quad (1.8)$$

Finalement, on notera $L_{0\dots} = [H_0, \dots]$ le Liouvillien caractérisant l'évolution libre de \mathcal{S} sous l'action de l'Hamiltonien non perturbé $H_0 = H_A + H_B$.

1.3 La RDM dans le point de vue de Schrödinger

A travers le formalisme de la matrice densité, le but de la physique statistique des phénomènes hors équilibre est de faire des prédictions sur la valeur d'observables particulières en réalisant une double moyenne, à la fois quantique et statistique. Le problème est qu'en pratique le bain thermique forme un système souvent complexe si bien qu'une telle procédure ne peut pas être menée à terme. Il n'est donc pas possible de déterminer l'expression exacte de la matrice densité du super système \mathcal{S} à l'instant t . Or, généralement, cette matrice densité contient plus d'information que nécessaire. En effet, bien que l'évolution de \mathcal{S} soit gouvernée par le Liouvillien total L , on s'intéresse généralement aux seules propriétés du système A . En d'autres termes, on désire caractériser l'évolution temporelle d'observables qui agissent dans \mathcal{E}_A uniquement. Ainsi, la double moyenne au sens quantique et statistique d'une observable O qui agit dans \mathcal{E}_A est définie par :

$$\bar{O}(t) = Tr[O\rho(t)] \quad (1.9)$$

où $\rho(t)$ désigne la valeur de la matrice densité à l'instant t .

Dans le point de vue de Schrödinger, le calcul de $\bar{O}(t)$ s'effectue en faisant évoluer la matrice densité de \mathcal{S} au cours du temps. Cette évolution est gouvernée par l'équation de Liouville qui est isomorphe à l'équation de Schrödinger pour un vecteur d'état de Hilbert :

$$i\partial_t\rho(t) = L\rho(t) \quad (1.10)$$

La matrice densité $\rho(t)$ est alors reliée à sa valeur initial par l'intermédiaire de l'opérateur d'évolution défini par :

$$\rho(t) = U(t)\rho \Rightarrow U(t) = e^{-iLt} \quad (1.11)$$

En choisissant pour ρ la définition suivante, $\rho = \rho_c^{(s)}\rho_B\rho_A$, il est alors possible de décomposer la trace apparaissant dans l'équation (1.9) en une trace partielle sur les états de A suivie d'une trace partielle sur les états de B . Compte tenu de l'équation (1.11), on en déduit :

$$\bar{O}(t) = Tr_A[O Tr_B[U(t)\rho_c^{(s)}\rho_B] \rho_A] \equiv Tr_A[O \langle U(t)\rho_c^{(s)} \rangle \rho_A] \quad (1.12)$$

où le symbole $\langle \dots \rangle = Tr_B[\dots \rho_B]$ désigne une moyenne *par la droite* sur les degrés de liberté du bain. En développant l'opérateur O sur la base $\{|x\rangle\}$, c'est-à-dire en posant $O = \sum_{x_1 x_2} O(x_1, x_2) |x_1\rangle \langle x_2|$, on en déduit :

$$\begin{aligned} \bar{O}(t) &= \sum_{x_1 x_2} O(x_1, x_2) Tr_A[|x_1\rangle \langle x_2| \langle U(t) \rho_c^{(s)} \rangle \rho_A] \\ &= \sum_{x_1 x_2} O(x_1, x_2) \sigma(x_2, x_1, t) \equiv Tr_A[O \sigma(t)] \end{aligned} \quad (1.13)$$

où $\sigma(t)$ définit la matrice densité réduite du système A . Ces éléments de matrix sont définis en fonction de l'opérateur d'évolution $U(t)$ après moyenne sur le bain par :

$$\sigma(x_1, x_2, t) = Tr_A[|x_2\rangle \langle x_1| \langle U(t) \rho_c^{(s)} \rangle \rho_A] \quad (1.14)$$

A ce stade, on remarquera que cette définition de la RDM conduit tout naturellement à son expression standard. En effet, on a :

$$\begin{aligned} \sigma(x_1, x_2, t) &= Tr_A Tr_B[|x_2\rangle \langle x_1| U(t) \rho_c^{(s)} \rho_B \rho_A] \\ &= \sum_x \langle x | Tr_B[|x_2\rangle \langle x_1| U(t) \rho] | x \rangle \\ &= \sum_x \langle x | x_2 \rangle \langle x_1 | Tr_B \rho(t) | x \rangle \\ &= \langle x_1 | Tr_B \rho(t) | x_2 \rangle \end{aligned} \quad (1.15)$$

Soit

$$\sigma(t) = Tr_B[\rho(t)] \quad (1.16)$$

La RDM est l'objet central de la physique des systèmes quantiques ouverts. Elle contient toute l'information relative à l'évolution temporelle du système A en contact avec le bain B . Cependant, n'agissant que dans l'espace \mathcal{E}_A , elle permet d'extraire uniquement l'information nécessaire pour calculer les observables attachées à A tout en éliminant l'information superflue sur la dynamique du bain.

Le point de vue de Schrödinger a donné lieu à une méthode de projecteur spécifique. En effet, pour extraire de $\rho(t)$ l'information désirée, on introduit le projecteur \mathcal{P} dont l'action sur un opérateur quelconque s'écrit :

$$\mathcal{P}W = \rho_B Tr_B[W] \quad (1.17)$$

Sachant que $Tr_B \rho_B = 1$, \mathcal{P} est bien un endomorphisme linéaire idempotent qui satisfait $\mathcal{P}^2 = \mathcal{P}$. En fonction du projecteur \mathcal{P} , la RDM est alors définie par :

$$\sigma(t) = Tr_B[\mathcal{P}\rho(t)] \quad (1.18)$$

Dans ces conditions, le but de la méthode des projecteurs est de déterminer une équation d'évolution pour $\mathcal{P}\rho(t)$ afin d'extraire la GME qui gouverne l'évolution de la RDM.

1.4 La RDM dans le point de vue de Heisenberg

Dans le point de vue de Heisenberg, le calcul de la moyenne de O à l'instant t s'effectue non pas en considérant l'évolution de la matrice densité de \mathcal{S} au cours du temps, mais en caractérisant celle de l'opérateur O lui-même. On réalise donc une moyenne, par rapport à l'état initial ρ , d'un opérateur qui évolue au cours du temps sous l'action du Liouvillien total L . Cette évolution est gouvernée par l'équation de Heisenberg qui s'écrit :

$$\partial_t O(t) = iLO(t) \Rightarrow O(t) = U^\dagger(t)O \text{ avec } U^\dagger(t) = e^{iLt} \quad (1.19)$$

Compte tenu de l'invariance de la trace par permutation, la moyenne de O à l'instant t s'écrit :

$$\bar{O}(t) = Tr[O\rho(t)] = Tr[Oe^{-iLt}\rho] = Tr[Oe^{-iHt}\rho e^{iHt}] = Tr[\rho e^{iHt}Oe^{-iHt}] \quad (1.20)$$

En utilisant la définition $\rho = \rho_A \rho_B \rho_c^{(h)}$, on en déduit :

$$\bar{O}(t) = Tr[\rho O(t)] = Tr_A[\rho_A Tr_B[\rho_B \rho_c^{(h)} U^\dagger(t)]O] \equiv Tr_A[\rho_A \langle \rho_c^{(h)} U^\dagger(t) \rangle O] \quad (1.21)$$

où le symbole $\langle \dots \rangle = Tr_B[\rho_B \dots]$ désigne maintenant une moyenne *par la gauche* sur les degrés de liberté du bain. En développant l'opérateur O sur la base $\{|x\rangle\}$, on en déduit :

$$\begin{aligned} \bar{O}(t) &= \sum_{x_1 x_2} Tr_A[\rho_A \langle \rho_c^{(h)} U^\dagger(t) \rangle |x_1\rangle \langle x_2|] O(x_1, x_2) \\ &= \sum_{x_1 x_2} \sigma(x_2, x_1, t) O(x_1, x_2) \equiv Tr_A[\sigma(t)O] \end{aligned} \quad (1.22)$$

Dans le point de vue de Heisenberg, les éléments de matrice de la RDM $\sigma(t)$ sont donnés par :

$$\sigma(x_1, x_2, t) = Tr_A[\rho_A \langle \rho_c^{(h)} U^\dagger(t) | x_2 \rangle \langle x_1 |] \quad (1.23)$$

Comme précédemment, cette équation conduit tout naturellement à la définition standard de la RDM. En effet, la matrice densité de \mathcal{S} étant hermitique, elle vérifie $\rho(t) = \rho^\dagger(t)$, $\forall t$. On en déduit donc $\rho(t) = U(t)\rho = \rho U^\dagger(t)$. Or, d'après l'équation précédente, on a :

$$\begin{aligned} \sigma(x_1, x_2, t) &= Tr_A Tr_B[\rho_A \rho_B \rho_c^{(h)} U^\dagger(t) | x_2 \rangle \langle x_1 |] \\ &= \sum_x \langle x | Tr_B[\rho U^\dagger(t) | x_2 \rangle \langle x_1 |] | x \rangle \\ &= \sum_x \langle x | Tr_B[\rho(t)] | x_2 \rangle \langle x_1 | x \rangle \\ &= \langle x_1 | Tr_B \rho(t) | x_2 \rangle \end{aligned} \quad (1.24)$$

Soit

$$\sigma(t) = Tr_B[\rho(t)] \quad (1.25)$$

Le point de vue de Heisenberg conduit à une autre méthode de projection. En effet, pour extraire la RDM de $\rho(t)$, on introduit maintenant le projecteur P dont l'action sur un opérateur quelconque s'écrit :

$$PW = Tr_B[\rho_B W] \quad (1.26)$$

Le projecteur P est bien un endomorphisme linéaire idempotent qui satisfait $P^2 = P$. A la différence de \mathcal{P} , le projecteur P réalise simplement une opération de moyenne par le gauche sur les degrés de liberté du bain. On a donc tout simplement :

$$\sigma(x_1, x_2, t) = Tr_A \left[\rho_A P \rho_c^{(h)} U^\dagger(t) P | x_2 \rangle \langle x_1 | \right] \quad (1.27)$$

1.5 Conclusion

Les deux paragraphes précédents montrent clairement que selon que l'on utilise le point de vue de Schrödinger ou celui de Heisenberg, on obtient deux expressions équivalentes de la RDM. Celles-ci font intervenir respectivement l'opérateur d'évolution $U(t)$ ou son dual $U^\dagger(t)$ et elles sont à l'origine de deux méthodes de projection différentes. Par expérience, le point de vue de Heisenberg permet de réaliser des développements plus simples et plus intuitifs si

bien que nous utiliserons cette représentation dans la suite du document. De plus, bien que le formalisme TCL peut être élaboré quelle que soit la forme des matrices de corrélations, nous nous placerons dans le cas simple $\rho_c^{(h)} = 1$ qui suppose un découplage statistique initial entre A et B . L'opérateur qui joue un rôle fondamental dans la théorie de la dynamique du système A en contact avec le bain B est alors défini comme la moyenne sur le bain de l'opérateur d'évolution conjugué :

$$U_{PP}^\dagger(t) = P e^{iLt} P = P U^\dagger(t) P \equiv \langle U^\dagger(t) \rangle \quad (1.28)$$

La connaissance de $U_{PP}^\dagger(t)$ permet de calculer la moyenne au sens quantique et statistique de toute observable O agissant dans \mathcal{E}_A selon la relation $\bar{O}(t) = Tr_A[\sigma(t)O]$. La matrice densité réduite $\sigma(t)$ est alors définie par :

$$\sigma(x_1, x_2, t) = Tr_A \left[\rho_A U_{PP}^\dagger(t) |x_2\rangle \langle x_1| \right] \quad (1.29)$$

On notera que des tels relations se simplifient lorsque l'on tient compte du fait qu'à la fois O et ρ_A sont des vecteurs de $\mathcal{E}_\mathcal{L}$ notés respectivement $|O\rangle\rangle$ et $|\rho_A\rangle\rangle$. Dans ces conditions, on a $\bar{O}(t) = \langle\langle \rho_A | U_{PP}^\dagger(t) | O \rangle\rangle$

Bibliographie

- [1] V. May and O. Kuhn, *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems* (WILEY-VCH Verlag, Berlin, 2000).
- [2] J. Rammer, *Quantum Transport Theory* (Perseus, Massachusetts, 1998).
- [3] S. Nakajima, Prog. Theor. Phys. **20**, 948 (1958).
- [4] R. Zwanzig, Lect. Theoret. Phys. **3**, 106 (1961); Physica **30**, 1109 (1964); J. Chem. Phys. **33** 1338 (1960).
- [5] H. Mori, Prog. Theoret. Phys. **33**, 423 (1965); Prog. Theoret. Phys. **34** 399 (1965).
- [6] F. Shibata, Y. Takahashi, and N. Hashitsume, J. Stat. Phys. **17**, 171 (1977).
- [7] N. Hashitsume, F. Shibata, and M. Shingu, J. Stat. Phys. **17**, 155 (1977).
- [8] C. Uchiyama and F. Shibata, Phys. Rev. **E601**, 2636 (1999).
- [9] H.P. Breuer and B. Kappler, Annals of Physics **291**, 36 (2001).
- [10] H.P. Breuer, B. Kappler and F. Petruccione, Phys. Rev. **A59**, 1633 (1999).
- [11] H.P. Breuer, J. Gemmer, and M. Michel, Phys. Rev. **E73**, 016139 (2006).
- [12] M. Schroder, U. Kleinekathofer, and M. Schreiber, J. Chem. Phys. **124**, 084903 (2006).
- [13] A. Pereverzev and E. Bittner, J. Chem. Phys. **125**, 104906 (2006).
- [14] S. Jang, J. Cao, and R. J. Silbey J. Chem. Phys. **116**, 2705 (2002).

Chapitre 2

Equation maîtresse sans produit de convolution

Dans cette section, nous allons établir le formalisme général de la méthode TCL. Basée sur l'utilisation de projecteurs, le but de cette approche est de définir une équation d'évolution pour la moyenne sur les degrés de liberté du bain de l'opérateur d'évolution conjugué $U_{PP}^\dagger(t)$. L'équation ainsi obtenue, locale en temps, définit la relation de base pour déterminer la GME qui gouverne l'évolution de la RDM.

2.1 Systèmes d'équations couplées

Le point de départ de notre étude est l'équation d'évolution de l'opérateur d'évolution conjugué $U^\dagger(t)$. Par définition, cette équation s'obtient par conjugaison de l'équation de Liouville, soit :

$$\partial_t U^\dagger(t) = iU^\dagger(t)L \Rightarrow U^\dagger(t) = e^{iLt} \text{ et } U^\dagger(0) = 1 \quad (2.1)$$

Dans ce contexte, à l'instar des méthodes usuelles de projection, on introduit le projecteur $Q = 1 - P$, complémentaire de P . Cet opérateur vérifie :

$$P + Q = 1 \Rightarrow Q^2 = Q \text{ et } QP = PQ = 0 \quad (2.2)$$

En projetant l'équation (2.1) sur P par la gauche et par la droite, puis en réalisant une projection sur P par la gauche et sur Q par la droite, on obtient les équations :

$$\begin{aligned} \partial_t P U^\dagger(t) P &= i P U^\dagger(t) L P \\ \partial_t P U^\dagger(t) Q &= i P U^\dagger(t) L Q \end{aligned} \quad (2.3)$$

En insérant la relation $P + Q = 1$ entre $U^\dagger(t)$ et L dans l'équation (2.3), on en déduit :

$$\partial_t U_{PP}^\dagger(t) = iU_{PP}^\dagger(t)PLP + iU_{PQ}^\dagger(t)QLP \quad (2.4)$$

$$\partial_t U_{PQ}^\dagger(t) = iU_{PQ}^\dagger(t)QLQ + iU_{PP}^\dagger(t)PLQ \quad (2.5)$$

avec, par définition :

$$U_{PP}^\dagger(t) = PU^\dagger(t)P \text{ et } U_{PQ}^\dagger(t) = PU^\dagger(t)Q \quad (2.6)$$

La résolution de ce système consiste à résoudre l'équation (2.5) pour déterminer l'évolution temporelle formelle de $U_{PQ}^\dagger(t)$ en fonction de $U_{PP}^\dagger(t)$. La solution ainsi obtenue est ensuite injectée dans l'équation (2.4) de manière à obtenir une équation pilote pour $U_{PP}^\dagger(t)$ qui est la seule grandeur nécessaire pour caractériser la RDM.

2.2 Expression de $U_{PQ}^\dagger(t)$

D'un point de vue formel, l'équation (2.5) est une équation différentielle du premier ordre à coefficient constant et avec second membre. Sa solution est donc la somme de la solution homogène sans second membre et d'une solution particulière avec second membre.

La solution homogène s'écrit :

$$U_{PQ}^\dagger(t) = U_{PQ}^\dagger(0)e^{iQLQt} \quad (2.7)$$

Dans ces conditions, on cherche la solution particulière sous la forme :

$$U_{PQ}^\dagger(t) = V_{PQ}^\dagger(t)e^{iQLQt} \quad (2.8)$$

Dès lors, en injectant cette solution dans l'équation (2.5), on obtient :

$$\partial_t V_{PQ}^\dagger(t) = iU_{PP}^\dagger(t)PLQe^{-iQLQt} \quad (2.9)$$

D'où, par intégration :

$$V_{PQ}^\dagger(t) = i \int_0^t d\tau U_{PP}^\dagger(\tau)PLQe^{-iQLQ\tau} \quad (2.10)$$

En multipliant cette équation par la droite par $\exp(iQLQt)$, on obtient la solution particulière :

$$U_{PQ}^\dagger(t) = i \int_0^t d\tau U_{PP}^\dagger(\tau) PLQ e^{iQLQ(t-\tau)} \quad (2.11)$$

Dans ces conditions, la somme des équations (2.7) et (2.11) fournit l'expression générale de la solution de l'équation (2.5) :

$$U_{PQ}^\dagger(t) = U_{PQ}^\dagger(0) e^{iQLQt} + i \int_0^t d\tau U_{PP}^\dagger(\tau) PLQ e^{iQLQ(t-\tau)} \quad (2.12)$$

A ce stade, il convient de remarquer plusieurs choses. Tout d'abord, par définition des projecteurs, $U_{PQ}^\dagger(0) = PQ = 0$ à $t = 0$. Ensuite, dans le second membre de l'équation précédente, il est possible de faire un changement de variable en posant $t_1 = t - \tau$. Enfin, pour simplifier l'intégrale, on pourra utiliser l'identité suivante :

$$\begin{aligned} Q e^{iQLQt} &= Q + itQQLQ + \frac{(it)^2}{2} QQLQQLQ + \dots \\ &= Q + itQLQ + \frac{(it)^2}{2} QLQLQ + \dots \\ &= (1 + itQL + \frac{(it)^2}{2} QLQL + \dots) Q \equiv e^{iQLt} Q \end{aligned} \quad (2.13)$$

Finalement, la solution formelle de l'équation (2.5) s'écrit :

$$U_{PQ}^\dagger(t) = i \int_0^t dt_1 U_{PP}^\dagger(t - t_1) PL e^{iQLt_1} Q \quad (2.14)$$

Dans l'équation (2.14), $U_{PQ}^\dagger(t)$ s'exprime en fonction de $U_{PP}^\dagger(t - t_1)$ par l'intermédiaire d'une intégrale. Par conséquent, reporter cette équation dans l'équation (2.4) conduit à une équation maîtresse pour $U_{PP}^\dagger(t)$ de la forme :

$$\partial_t U_{PP}^\dagger(t) = i U_{PP}^\dagger(t) PLP - \int_0^t dt_1 U_{PP}^\dagger(t - t_1) \mathcal{K}(t_1) \text{ avec } \mathcal{K}(t) = PL e^{iQLt} QLP \quad (2.15)$$

Cette équation, qui fait intervenir la convolution entre $U_{PP}^\dagger(t)$ et le noyau mémoire $\mathcal{K}(t)$, correspond à la GME obtenue suivant la méthode des projecteurs standard (Nakajima, Zwanzig, Mori ...etc). Pour obtenir une équation sans produit de convolution, il convient de modifier l'expression (2.14) pour la rendre locale en temps par rapport à $U_{PP}^\dagger(t)$. Cette procédure est

illustrée dans le paragraphe suivant.

2.3 Procédure de suppression de la convolution

La procédure d'élimination de la convolution est basée sur l'identité suivante :

$$\begin{aligned} U_{PP}^\dagger(t - t_1) &= P e^{iLt} e^{-iLt_1} P = P e^{iLt} (P + Q) e^{-iLt_1} P \\ &= U_{PP}^\dagger(t) P e^{-iLt_1} P + U_{PQ}^\dagger(t) Q e^{-iLt_1} P \end{aligned} \quad (2.16)$$

Par conséquent, en insérant cette équation dans l'équation (2.14), on obtient une relation locale entre $U_{PQ}^\dagger(t)$ et $U_{PP}^\dagger(t)$ qui s'écrit :

$$U_{PQ}^\dagger(t) = i U_{PQ}^\dagger(t) \int_0^t dt_1 Q e^{-iLt_1} P L e^{iQLt_1} Q + i U_{PP}^\dagger(t) \int_0^t dt_1 P e^{-iLt_1} P L e^{iQLt_1} Q \quad (2.17)$$

Bien évidemment, la notion de localité temporelle n'est a priori qu'apparente car cette équation fait intervenir l'intégrale de l'opérateur d'évolution $\exp(-iLt)$. Cependant, à travers l'élaboration d'une théorie des perturbations, nous montrerons par la suite que la localité émerge effectivement de l'équation (2.17).

A ce stade, pour simplifier cette équation, introduisons l'opérateur $\Sigma(t)$ défini par :

$$\Sigma(t) = i \int_0^t dt_1 U^\dagger(-t_1) P L e^{iQLt_1} Q \quad (2.18)$$

Avec l'aide de l'équation (2.18), on en déduit :

$$U_{PQ}^\dagger(t) = U_{PP}^\dagger(t) \Sigma(t) + U_{PQ}^\dagger(t) \Sigma(t) \Rightarrow U_{PQ}^\dagger(t) = U_{PP}^\dagger(t) \Sigma(t) [1 - \Sigma(t)]^{-1} \quad (2.19)$$

L'opérateur $\Sigma(t)$ joue un rôle fondamental dans la théorie TCL. Il représente une grandeur nulle pour $t = 0$ et continue par rapport à la variable temporelle. Cette grandeur relie $U_{PQ}^\dagger(t)$ et $U_{PP}^\dagger(t)$ de manière locale en temps à travers l'opérateur $[1 - \Sigma(t)]^{-1}$. Ce dernier existe si et seulement si il admet un développement en série de Taylor : $[1 - \Sigma(t)]^{-1} = 1 + \Sigma(t) + \Sigma^2(t) + \dots$. Or, il a été montré qu'un tel développement est toujours possible dans la limite des temps courts et tant que le couplage entre le système A et le bain thermique est faible voir intermédiaire. Malheureusement, cette condition d'existence peut être violée dans le cas d'un fort couplage.

2.4 Equation maîtresse TCL

A partir des développements précédents, l'équation maîtresse qui gouverne l'évolution de $U_{PP}^\dagger(t)$ s'obtient simplement en injectant l'équation (2.19) dans l'équation (2.4). On obtient alors :

$$\partial_t U_{PP}^\dagger(t) = iU_{PP}^\dagger(t)PLP + iU_{PP}^\dagger(t)\Sigma(t)[1 - \Sigma(t)]^{-1}QLP \quad (2.20)$$

On peut alors réécrire cette équation sous la forme générale :

$$\partial_t U_{PP}^\dagger(t) = iU_{PP}^\dagger(t)[PLP + \delta L(t)] \quad \text{avec} \quad \delta L(t) = P\Sigma(t)[1 - \Sigma(t)]^{-1}QLP \quad (2.21)$$

Ainsi, l'équation (2.21) montre que la dynamique de la partie pertinente du super opérateur d'évolution est gouvernée par un Liouvillien effectif qui dépend du temps : $\mathcal{L}(t) = PLP + \delta L(t)$. Cette équation d'évolution est exacte, linéaire et locale en temps. Malheureusement, à l'instar des équations maîtresses avec produit de convolution, elle est difficilement utilisable sous cette forme pour extraire la dynamique effective de la RDM. Cette difficulté prend son origine dans la complexité de l'opérateur $\delta L(t)$, c'est-à-dire dans celle de $\Sigma(t)$. En d'autres termes, résoudre l'équation (2.21) est une tâche aussi difficile que résoudre l'équation d'évolution de $U^\dagger(t)$ (voir équation (2.1)), c'est-à-dire de résoudre exactement le problème dans son ensemble. Cependant, l'équation (2.21) constitue une base pour l'élaboration d'une théorie approximative permettant d'envisager de manière systématique l'influence du couplage avec le bain à tous les ordres des perturbations.

Dans les sections suivantes, nous montrerons comment réaliser un tel développement perturbatif. Cependant, il convient tout d'abord d'explicitier $\Sigma(t)$ sous une forme utilisable. En effet, l'équation (2.18) montre que $\Sigma(t)$ fait intervenir i) $\exp(-iLt)$ et ii) $\exp(iQLt)$. Si l'opérateur d'évolution $U(t) = \exp(-iLt)$ peut effectivement être évalué via une théorie standard des perturbations, ce n'est pas le cas de $\exp(iQLt)$ dont la définition reste ambiguë compte tenu de la présence du projecteur complémentaire Q .

2.5 Expression de $\Sigma(t)$

Comme le montre l'équation (2.18), le calcul de $\Sigma(t)$ passe par l'évaluation de l'opérateur $\exp(iQLt)$:

$$\Sigma(t) = i \int_0^t dt_1 U^\dagger(-t_1) P L e^{iQLt_1} Q \quad (2.22)$$

Pour mener à bien cette procédure, nous allons repartir de la définition de l'opérateur d'évolution conjugué dont la dynamique est décrite par l'équation (2.1) :

$$\partial_t U^\dagger(t) = iU^\dagger(t)L \Rightarrow \partial_t U^\dagger(t) = iU^\dagger(t)(QL + PL) \quad (2.23)$$

où nous avons utilisé l'identité $P + Q = 1$. Par analogie avec la théorie des perturbations dépendant du temps, nous allons alors chercher la solution de cette équation sous la forme :

$$U^\dagger(t) = W^\dagger(t)e^{iQLt} \quad (2.24)$$

En injectant cette expression dans l'équation (2.23), on a :

$$\partial_t W^\dagger(t) = iW^\dagger(t)e^{iQLt} P L e^{-iQLt} \quad (2.25)$$

Soit, par intégration :

$$W^\dagger(t) = W^\dagger(0) + i \int_0^t d\tau W^\dagger(\tau) e^{iQL\tau} P L e^{-iQL\tau} \quad (2.26)$$

On en déduit finalement l'expression de $U^\dagger(t)$:

$$U^\dagger(t) = W^\dagger(0)e^{iQLt} + i \int_0^t d\tau W^\dagger(\tau) e^{iQL\tau} P L e^{iQL(t-\tau)} \quad (2.27)$$

Sachant que $U^\dagger(0) = 1$ et en effectuant le changement de variable $t_1 = t - \tau$, l'opérateur $\exp(iQLt)$ s'écrit finalement :

$$\begin{aligned} e^{iQLt} &= U^\dagger(t) - i \int_0^t dt_1 U^\dagger(t - t_1) P L e^{iQLt_1} \\ &= U^\dagger(t) - iU^\dagger(t) \int_0^t dt_1 U^\dagger(-t_1) P L e^{iQLt_1} \end{aligned} \quad (2.28)$$

En multipliant les deux membres de cette équation par Q par la droite, on voit réapparaître la définition de l'opérateur $\Sigma(t)$ si bien que l'on a :

$$e^{iQLt} Q = U^\dagger(t) Q - U^\dagger(t) \Sigma(t) \quad (2.29)$$

En d'autres termes, l'équation (2.22) définit $\Sigma(t)$ en fonction de $U^\dagger(t)$ et $\exp(iQLt)Q$ alors que l'équation (2.29) montre que $\exp(iQLt)Q$ s'exprime par l'intermédiaire de $U^\dagger(t)$ et $\Sigma(t)$. Ces deux équations peuvent alors être combinées pour supprimer $\exp(iQLt)Q$ et obtenir une expression de $\Sigma(t)$ en fonction de grandeurs explicitement évaluables.

2.6 Equations fondamentales de la théorie TCL

Le formalisme des paragraphes précédents permet d'obtenir une équation maîtresse locale en temps qui gouverne l'évolution de l'opérateur d'évolution conjugué après moyenne sur les degrés de liberté du bain thermique. Les équations fondamentales de l'approche TCL sont alors résumées de la façon suivante :

- Evolution de la partie pertinente de l'opérateur d'évolution

$$\partial_t U_{PP}^\dagger(t) = iU_{PP}^\dagger(t) \left(PLP + P\Sigma(t)[1 - \Sigma(t)]^{-1}QLP \right) \quad (2.30)$$

- Equations permettant le calcul de l'opérateur $\Sigma(t)$

$$\Sigma(t) = i \int_0^t dt_1 U^\dagger(-t_1) P L e^{iQLt_1} Q \text{ et } e^{iQLt} Q = U^\dagger(t) Q - U^\dagger(t) \Sigma(t) \quad (2.31)$$

Ces différentes équations se simplifient en utilisant la définition du projecteur P qui réalise une trace sur les degrés de liberté du bain. En effet, $\forall O$ un opérateur agissant dans \mathcal{E}_S , $PO = Tr_B[\rho_B O] \equiv \langle O \rangle$ devient un opérateur restreint à l'espace des états \mathcal{E}_A du système A . Par conséquent, $L_B PO = [H_B, \langle O \rangle] \equiv 0$. On en déduit :

$$\begin{aligned} PLPO &= P(L_A + \Delta L)\langle O \rangle \equiv (L_A + \langle \Delta L \rangle)\langle O \rangle \\ QLPO &= (L_A + \Delta L - PLP)\langle O \rangle \equiv (\Delta L - \langle \Delta L \rangle)\langle O \rangle \end{aligned} \quad (2.32)$$

D'où

$$\begin{aligned} PLP &= L_A + \langle \Delta L \rangle \\ QLP &= \Delta L - \langle \Delta L \rangle \end{aligned} \quad (2.33)$$

Ces équations montrent qu'il est possible de réaliser une théorie de champ moyen dans laquelle la dynamique du système A est décrite par un Liouvillien effectif $L'_A \equiv L_A + \langle \Delta L \rangle$. Ce Liouvillien incluant l'effet moyen du bain, le couplage résiduel, $\Delta L' = \Delta L - \langle \Delta L \rangle$, est centré autour de sa valeur moyenne : $\langle \Delta L' \rangle = 0$. Cependant, par souci de simplicité, nous ne changerons pas nos notations ce qui revient à supposer que la moyenne du couplage est identiquement nulle : $\langle \Delta L \rangle = 0$.

Finalement, intéressons-nous à l'action de l'opérateur PLQ . Tout d'abord, puisque L_A ne dépend que des degrés de liberté du système A , on a $PL_A = L_AP$. Par conséquent, $PL_AQ = L_APQ = 0$, compte tenu de la définition du projecteur complémentaire Q . Ensuite, puisque $[H_B, \rho_B] = 0$, la propriété essentielle suivante apparaît : $PL_BO = 0$, $\forall O$ agissant dans \mathcal{E}_S . Pour montrer cette identité, développons la trace partielle dans la base produit tensoriel $|x, \alpha\rangle$, où $\{|x\rangle\}$ définit une base qui sous tend \mathcal{E}_A alors que $\{|\alpha\rangle\}$ est la base propre de H_B . PL_BO définissant un opérateur agissant dans \mathcal{E}_A uniquement, ces éléments de matrice s'écrivent :

$$\begin{aligned}
\langle x|PL_BO|y\rangle &= \sum_{\alpha} \langle x, \alpha | (\rho_B H_B O - \rho_B O H_B) | y, \alpha \rangle \\
&= \sum_{\alpha} \rho_{B, \alpha} \Omega_{\alpha} \langle x, \alpha | O | y, \alpha \rangle - \rho_{B, \alpha} \langle x, \alpha | O | y, \alpha \rangle \Omega_{\alpha} \\
&= \sum_{\alpha} \rho_{B, \alpha} \Omega_{\alpha} \langle x, \alpha | O | y, \alpha \rangle - \rho_{B, \alpha} \Omega_{\alpha} \langle x, \alpha | O | y, \alpha \rangle \equiv 0
\end{aligned} \tag{2.34}$$

On en déduit la propriété essentielle suivante :

$$PLQ = P\Delta LQ \tag{2.35}$$

Dans ces conditions, à partir de ces différentes propriétés, les équations fondamentales de la théorie TCL s'écrivent finalement :

$$\begin{aligned}
\partial_t U_{PP}^{\dagger}(t) &= iU_{PP}^{\dagger}(t) \left(L_A + P\Sigma(t)[1 - \Sigma(t)]^{-1} \Delta L P \right) \\
\Sigma(t) &= i \int_0^t dt_1 U^{\dagger}(-t_1) P \Delta L e^{iQLt_1} Q \\
e^{iQLt} Q &= U^{\dagger}(t) Q - U^{\dagger}(t) \Sigma(t)
\end{aligned} \tag{2.36}$$

2.7 Développement formel de l'opérateur $\Sigma(t)$

Pour terminer la présentation de la procédure d'obtention d'équations maîtresses sans produit de convolution, il convient d'exprimer l'opérateur $\Sigma(t)$ en fonction d'objets directement calculables. Pour cela, on introduit tout d'abord l'opérateur $\hat{\Sigma}(t)$ défini par :

$$\hat{\Sigma}(t) = U^{\dagger}(t) \Sigma(t) \tag{2.37}$$

D'après l'équation (2.36), on en déduit :

$$\begin{aligned}\hat{\Sigma}(t) &= i \int_0^t dt_1 U^\dagger(t-t_1) P \Delta L e^{iQLt_1} Q \\ e^{iQLt} Q &= U^\dagger(t) Q - \hat{\Sigma}(t)\end{aligned}\tag{2.38}$$

A ce stade, nous allons introduire le produit de convolution entre deux opérateurs défini par :

$$A(t) \otimes B(t) = \int_0^t dt_1 A(t-t_1) B(t_1)\tag{2.39}$$

A partir de cette définition, les deux équations (2.38) se combinent pour donner :

$$\hat{\Sigma}(t) = iU^\dagger(t)P\Delta L \otimes U^\dagger(t)Q - iU^\dagger(t)P\Delta L \otimes \hat{\Sigma}(t)\tag{2.40}$$

Cette équation conduit à une expression formelle :

$$\hat{\Sigma}(t) = [1 + iU^\dagger(t)P\Delta L \otimes]^{-1} iU^\dagger(t)P\Delta L \otimes U^\dagger(t)Q\tag{2.41}$$

Soit

$$\begin{aligned}\hat{\Sigma}(t) &= iU^\dagger(t)P\Delta L \otimes U^\dagger(t)Q \\ &- iU^\dagger(t)P\Delta L \otimes iU^\dagger(t)P\Delta L \otimes U^\dagger(t)Q \\ &+ iU^\dagger(t)P\Delta L \otimes iU^\dagger(t)P\Delta L \otimes iU^\dagger(t)P\Delta L \otimes U^\dagger(t)Q \\ &- \dots\end{aligned}\tag{2.42}$$

En multipliant les deux membres de cette équation par $U^{\dagger-1}(t) = U(t) = U^\dagger(-t)$, on en déduit :

$$\begin{aligned}\Sigma(t) &= U^\dagger(-t) (iU^\dagger(t)P\Delta L \otimes U^\dagger(t)Q) \\ &- U^\dagger(-t) (iU^\dagger(t)P\Delta L \otimes iU^\dagger(t)P\Delta L \otimes U^\dagger(t)Q) \\ &+ U^\dagger(-t) (iU^\dagger(t)P\Delta L \otimes iU^\dagger(t)P\Delta L \otimes iU^\dagger(t)P\Delta L \otimes U^\dagger(t)Q) \\ &- \dots\end{aligned}\tag{2.43}$$

Finalement, en effectuant les différents produits de convolutions, prenant soin de respecter l'ordre des opérateurs ainsi que celui des variables temporelles, l'opérateur $\Sigma(t)$ s'exprime

comme un développement faisant intervenir $U^\dagger(t)$ et ΔL :

$$\begin{aligned}
\Sigma(t) &= i \int_0^t dt_1 U^\dagger(-t_1) P \Delta L U^\dagger(t_1) Q \\
&- i^2 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 U^\dagger(-t_1) P \Delta L U^\dagger(t_1 - t_2) P \Delta L U^\dagger(t_2) Q \\
&+ i^3 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \int_0^{t_2} dt_3 U^\dagger(-t_1) P \Delta L U^\dagger(t_1 - t_2) P \Delta L U^\dagger(t_2 - t_3) P \Delta L U^\dagger(t_3) Q \\
&- \dots
\end{aligned} \tag{2.44}$$

Chapitre 3

Théorie des perturbations

Bien qu'exactes, les équations fondamentales de la théorie TCL (2.36) ne peuvent malheureusement pas être résolues sauf dans certains cas relativement simples. Par contre, elles offrent un contexte général permettant l'élaboration d'une théorie des perturbations basée sur un développement systématique par rapport aux puissances du couplage entre le système A et son environnement. Dans ce chapitre, nous allons montrer comment réaliser un tel développement au quatrième ordre des perturbations, c'est-à-dire en allant au-delà de la théorie standard d'ordre deux.

3.1 Développement formel du Liouvillien $\delta L(t)$

D'après la théorie TCL, la dynamique de l'opérateur d'évolution conjugué après moyenne sur le bain thermique est décrite par un Liouvillien effectif $\mathcal{L}(t) = L_A + \delta L(t)$ (voir équation (2.36)). L'opérateur $\delta L(t)$, qui rend compte dans l'ensemble des mécanismes d'interaction entre les systèmes A et B , s'exprime en fonction de l'opérateur $\Sigma(t)$ selon la relation :

$$\delta L(t) = P\Sigma(t) [1 - \Sigma(t)]^{-1} \Delta LP \quad (3.1)$$

En développant l'opérateur $[1 - \Sigma(t)]^{-1}$, cette équation se met alors sous la forme :

$$\delta L(t) = P\Sigma(t)\Delta LP + P\Sigma(t)\Sigma(t)\Delta LP + P\Sigma(t)\Sigma(t)\Sigma(t)\Delta LP + \dots \quad (3.2)$$

Dans ce contexte, l'idée principale de la théorie des perturbations repose sur un développement de l'opérateur $\Sigma(t)$ en fonction du couplage ΔL réalisé à partir de l'équation fondamentale (2.44). Pour cela, on réalise un développement de Dyson de l'opérateur d'évolution $U^\dagger(t)$ en fonction des puissances de ΔL où seul intervient l'opérateur d'évolution libre $U_0^\dagger(t) = \exp(iL_0 t)$ qui caractérise la dynamique des systèmes A et B en l'absence d'interaction. Procédant de cette façon, nous montrerons par la suite que l'opérateur $\Sigma(t)$ admet un

développement perturbatif de la forme :

$$\Sigma(t) = \sum_{n=1}^{\infty} \Sigma_n(t) \quad (3.3)$$

où $\Sigma_n(t)$ désigne la contribution de $\Sigma(t)$ d'ordre n par rapport à ΔL .

Sur la base d'un tel développement, il est alors possible d'exprimer $\delta L(t)$ comme une série en fonction des différentes puissances de ΔL . En effet, en insérant l'équation (3.3) dans l'équation (3.2) et en regroupant les termes d'ordre identique, on en déduit :

$$\begin{aligned} \delta L(t) &= P\Sigma_1(t)\Delta LP \\ &+ P[\Sigma_1(t)\Sigma_1(t) + \Sigma_2(t)]\Delta LP \\ &+ P[\Sigma_1(t)\Sigma_1(t)\Sigma_1(t) + \Sigma_1(t)\Sigma_2(t) + \Sigma_2(t)\Sigma_1(t) + \Sigma_3(t)]\Delta LP + o(\Delta L^5) \end{aligned} \quad (3.4)$$

En d'autres termes, l'opérateur $\delta L(t)$ admet un développement perturbatif de la forme :

$$\delta L(t) = \sum_{n=2}^{\infty} \delta L_n(t) \quad (3.5)$$

où $\delta L_n(t)$ désigne la contribution de $\delta L(t)$ d'ordre n par rapport à ΔL :

$$\begin{aligned} \delta L_2(t) &= P\Sigma_1(t)\Delta LP \\ \delta L_3(t) &= P[\Sigma_1(t)\Sigma_1(t) + \Sigma_2(t)]\Delta LP \\ \delta L_4(t) &= P[\Sigma_1(t)\Sigma_1(t)\Sigma_1(t) + \Sigma_1(t)\Sigma_2(t) + \Sigma_2(t)\Sigma_1(t) + \Sigma_3(t)]\Delta LP \\ &\dots \text{ etc } \dots \end{aligned} \quad (3.6)$$

Dans ces conditions, pour déterminer les différents ordres $\delta L_n(t)$ il convient tout d'abord de réaliser le développement de Dyson de l'opérateur d'évolution $U^\dagger(t)$. Un tel développement sera ensuite injecté dans l'équation (2.44) afin d'évaluer la série des perturbations de l'opérateur $\Sigma(t)$. Finalement, les différents termes $\Sigma_n(t)$ seront injectés dans l'équation (3.6) pour calculer les différents $\delta L_n(t)$. Cette procédure est illustrée dans les paragraphes suivants.

3.2 Développement de Dyson de $U^\dagger(t)$

Le développement de Dyson est un classique de la théorie des perturbations dépendantes du temps. Cependant, nous allons montrer, bien que cela soit trivial, qu'il existe un développement

standard et un développement non standard, selon comment sont organisés les temps intermédiaires d'apparition des interactions. Quoi qu'il en soit, le point de départ de la théorie consiste à exprimer le Liouvillien total L comme la somme du Liouvillien libre L_0 et du Liouvillien d'interaction ΔL . On rappelle d'ailleurs que $L_0 = L_A + L_B$ décrit la dynamique de \mathcal{S} en l'absence de couplage. Dans ce cas, notre but est de déterminer $U^\dagger(t)$ comme un développement faisant intervenir l'opérateur d'évolution libre $U_0^\dagger(t)$ et le couplage ΔL , uniquement.

3.2.1 Equation de base

En écrivant $L = L_0 + \Delta L$, l'équation d'évolution de $U^\dagger(t)$ s'écrit :

$$\partial_t U^\dagger(t) = iU^\dagger(t)L \equiv iU^\dagger(t)(L_0 + \Delta L) \quad (3.7)$$

On cherche alors la solution de cette équation sous la forme :

$$U^\dagger(t) = V^\dagger(t)e^{iL_0 t} \equiv V^\dagger(t)U_0^\dagger(t) \quad (3.8)$$

En reportant cette solution dans l'équation (3.7) sachant que $\dot{U}_0^\dagger(t) = iU_0^\dagger(t)L_0$, on en déduit :

$$\partial_t V^\dagger(t) = iV^\dagger(t)e^{iL_0 t} \Delta L e^{-iL_0 t} \Rightarrow V^\dagger(t) = V^\dagger(0) + i \int_0^t d\tau V^\dagger(\tau) e^{iL_0 \tau} \Delta L e^{-iL_0 \tau} \quad (3.9)$$

Finalement, en multipliant cette équation par $U_0^\dagger(t)$ par la droite et sachant que $U^\dagger(0) = 1$, on obtient :

$$U^\dagger(t) = U_0^\dagger(t) + i \int_0^t d\tau U^\dagger(\tau) \Delta L U_0^\dagger(t - \tau) \quad (3.10)$$

On peut facilement modifier cette équation en effectuant un simple changement de variable $t_1 = t - \tau$. On montre alors que le point de départ du développement de Dyson admet deux formes équivalentes selon la nature de la variable d'intégration :

$$U^\dagger(t) = U_0^\dagger(t) + i \int_0^t dt_1 U^\dagger(t_1) \Delta L U_0^\dagger(t - t_1) \quad (3.11)$$

$$U^\dagger(t) = U_0^\dagger(t) + i \int_0^t dt_1 U^\dagger(t - t_1) \Delta L U_0^\dagger(t_1) \quad (3.12)$$

L'équation (3.11) conduit à un développement que nous appellerons **standard** alors que l'équation (3.12) donne lieu à un développement dit **non standard**. Les deux approches sont équivalents et elles diffèrent uniquement à travers la façon dont on repère les temps d'apparition des interactions intermédiaires entre les instants 0 et t .

3.2.2 Développement de Dyson standard

A partir de l'équation (3.11), le premier pas du développement de Dyson s'écrit :

$$\begin{aligned}
U^\dagger(t) &= U_0^\dagger(t) + i \int_0^t dt_1 U_0^\dagger(t_1) \Delta L U_0^\dagger(t - t_1) \\
&+ i^2 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 U^\dagger(t_2) \Delta L U_0^\dagger(t_1 - t_2) \Delta L U_0^\dagger(t - t_1)
\end{aligned} \tag{3.13}$$

Soit en poursuivant le développement :

$$\begin{aligned}
U^\dagger(t) &= U_0^\dagger(t) + i \int_0^t dt_1 U_0^\dagger(t_1) \Delta L U_0^\dagger(t - t_1) \\
&+ i^2 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 U_0^\dagger(t_2) \Delta L U_0^\dagger(t_1 - t_2) \Delta L U_0^\dagger(t - t_1) \\
&+ i^3 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \int_0^{t_2} dt_3 U_0^\dagger(t_3) \Delta L U_0^\dagger(t_2 - t_3) \Delta L U_0^\dagger(t_1 - t_2) \Delta L U_0^\dagger(t - t_1) \\
&+ \dots etc
\end{aligned} \tag{3.14}$$

Pour interpréter cette relation, il convient de rappeler que $U^\dagger(t)$ est le conjugué de l'opérateur d'évolution. En d'autres termes, *par la droite*, il traduit une propagation vers le passé de l'instant 0 jusqu'à l'instant $-t$. A l'inverse, *par la gauche*, il décrit une propagation vers le futur de 0 à t . C'est d'ailleurs comme cela qu'est définie la matrice densité compte tenu de son caractère hermitique : $\rho(t) = \rho U^\dagger(t)$. Par conséquent, l'interprétation dépend du point de vue.

Par la droite, le troisième terme de l'équation (3.14) traduit un processus d'ordre 2 au cours duquel le système évolue librement vers le passé pour subir une première interaction à l'instant $-(t - t_1)$. Ensuite, il évolue à nouveau librement en remontant le temps de $t_1 - t_2$ avant de subir une seconde interaction à $-(t - t_2)$. Finalement, une dernière évolution libre apparaît durant la durée t_2 qui projette le système à l'instant $-t$. Ce mécanisme est illustré sur la figure 1 par la notion de temps physique. Ainsi, à un ordre quelconque, la forme standard du développement de Dyson décrit une succession d'interactions entre les instants 0 et $-t$ qui se produisent aux temps $t_1 - t, t_2 - t, \dots, t_n - t$ avec $t \geq t_1 \geq t_2 \geq \dots \geq t_n$.

Maintenant, introduisons la représentation d'interaction du Liouvillien d'interaction définie

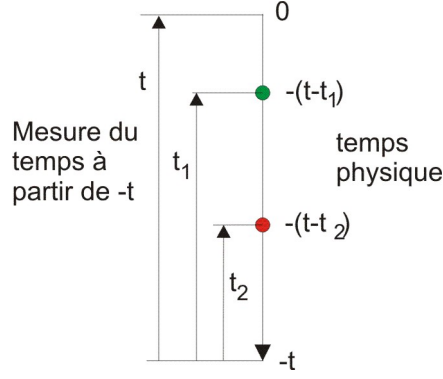


FIG. 3.1 – Illustration de la série des perturbations dans l'ordre standard

par :

$$\Delta L(t) = U_0^\dagger(t) \Delta L U_0(t) \quad (3.15)$$

Avec cette notation, le développement de Dyson dans l'ordre standard s'écrit :

$$\begin{aligned} U^\dagger(t) &= U_0^\dagger(t) + i \int_0^t dt_1 \Delta L(t_1) U_0^\dagger(t) \\ &+ i^2 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \Delta L(t_2) \Delta L(t_1) U_0^\dagger(t) \\ &+ i^3 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \int_0^{t_2} dt_3 \Delta L(t_3) \Delta L(t_2) \Delta L(t_1) U_0^\dagger(t) \\ &+ \dots etc \end{aligned} \quad (3.16)$$

La notion d'ordre standard prend son origine dans le fait que $U_0^\dagger(t)$ apparaît à la droite de chaque terme. Comme précédemment, considérons le troisième terme *par la droite*. La présence de $U_0^\dagger(t)$ traduit une évolution libre qui projette le système dans le passé à l'instant $-t$. L'équation (3.16) permet alors d'interpréter la série des perturbations en prenant comme origine des temps cet instant $-t$. Par conséquent, on voit que le système subit deux interactions aux temps $t_1 < t$ puis $t_2 < t_1$. Cette formulation en représentation d'interaction est illustrée sur la figure 1 lorsque l'on mesure le temps à partir de $-t$.

3.2.3 Développement de Dyson non standard

L'ordre non standard du développement de Dyson est défini par l'équation (3.12). Cette équation fait intervenir un produit de convolution si bien qu'elle peut s'écrire sous la forme :

$$U^\dagger(t) = U_0^\dagger(t) + U^\dagger(t) i \Delta L \otimes U_0^\dagger(t) \quad (3.17)$$

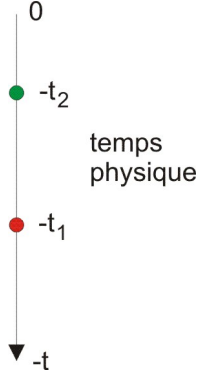


FIG. 3.2 – Illustration de la série des perturbations dans l'ordre non standard

Dans ces conditions, le développement de Dyson devient :

$$\begin{aligned}
U^\dagger(t) &= U_0^\dagger(t) + iU_0^\dagger(t)\Delta L \otimes U_0^\dagger(t) \\
&+ i^2U_0^\dagger(t)\Delta L \otimes U_0^\dagger(t)\Delta L \otimes U_0^\dagger(t) \\
&+ i^3U_0^\dagger(t)\Delta L \otimes U_0^\dagger(t)\Delta L \otimes U_0^\dagger(t)\Delta L \otimes U_0^\dagger(t) \\
&+ \dots etc
\end{aligned} \tag{3.18}$$

Soit, sous forme intégrale en poursuivant le développement :

$$\begin{aligned}
U^\dagger(t) &= U_0^\dagger(t) + i \int_0^t dt_1 U_0^\dagger(t-t_1) \Delta L U_0^\dagger(t_1) \\
&+ i^2 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 U_0^\dagger(t-t_1) \Delta L U_0^\dagger(t_1-t_2) \Delta L U_0^\dagger(t_2) \\
&+ i^3 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \int_0^{t_2} dt_3 U_0^\dagger(t-t_1) \Delta L U_0^\dagger(t_1-t_2) \Delta L U_0^\dagger(t_2-t_3) \Delta L U_0^\dagger(t_3) \\
&+ \dots etc
\end{aligned} \tag{3.19}$$

Comme précédemment, considérons la physique du troisième terme de cette équation à partir de la droite. Depuis l'instant initial $t = 0$, le système évolue donc librement vers le passé pour subir une première interaction à l'instant $-t_2$. Puis une nouvelle évolution libre apparaît durant un temps $t_1 - t_2$ si bien qu'une seconde interaction prend place à l'instant $-t_1$. Finalement, une dernière évolution libre projette le système à l'instant $-t$. Ce mécanisme est illustré sur la figure 2. En généralisant cette approche, on constate alors que le développement de Dyson non standard décrit une succession d'interactions entre les instants 0 et $-t$ qui se produisent aux temps $-t_n, -t_{n-1}, \dots, -t_2, -t_1$ avec toujours $t \geq t_1 \geq t_2 \geq \dots \geq t_n$. Contrairement à l'ordre standard, les variables d'intégrations sont donc révélatrice des interactions.

Si maintenant on introduit la représentation d'interaction de ΔL , l'équation (3.19) se réécrit sous la forme :

$$\begin{aligned}
U^\dagger(t) &= U_0^\dagger(t) + i \int_0^t dt_1 U_0^\dagger(t) \Delta L(-t_1) \\
&+ i^2 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 U_0^\dagger(t) \Delta(-t_1) \Delta L(-t_2) \\
&+ i^3 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \int_0^{t_2} dt_3 U_0^\dagger(t) \Delta L(-t_1) \Delta L(-t_2) \Delta L(-t_3) \\
&+ \dots etc
\end{aligned} \tag{3.20}$$

La présence de $U_0^\dagger(t)$ à la gauche de chaque terme est à l'origine de la dénomination non standard. Ainsi, on voit clairement apparaître une succession d'interactions aux temps $-t_n, -t_{n-1}, \dots, -t_1$ suivie d'une dernière évolution libre conduisant le système à l'instant $-t$. Dans le développement non standard, il n'y a donc pas de changement d'origine et l'apparition des interactions se produisant dans le passé est directement mesurée depuis l'origine physique $t = 0$.

Par la suite, nous utiliserons le développement de Dyson non standard pour établir la série des perturbations des opérateurs $\Sigma(t)$ et $\delta L(t)$. Ceci provient de notre choix arbitraire dans le développement des produits de convolution. Nous verrons cependant qu'un tel choix permet une interprétation simple de la TCL-GME dans l'espace de Liouville. En particulier, ce choix montre comment l'état de la RDM à l'instant t dépend effectivement des interactions subies par le système entre les instants 0 et t . Cependant, avant d'effectuer ces calculs, il convient de rappeler que la série des perturbations fait intervenir à la fois $U^\dagger(t)$ et $U^\dagger(-t) = U(t)$. Puisque $U(t)$ est l'opérateur conjugué de $U^\dagger(t)$, il admet également un développement standard et un développement non standard. Par cohérence, nous ne donnerons ici que son développement non standard qui s'écrit :

$$\begin{aligned}
U^\dagger(-t) &= U_0^\dagger(-t) - i \int_0^t dt_1 \Delta L(-t_1) U_0^\dagger(-t) \\
&+ i^2 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \Delta L(-t_2) \Delta(-t_1) U_0^\dagger(-t) \\
&- i^3 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \int_0^{t_2} dt_3 \Delta L(-t_3) \Delta L(-t_2) \Delta L(-t_1) U_0^\dagger(-t) \\
&+ \dots etc
\end{aligned} \tag{3.21}$$

Pour conclure, les équations (3.20) et (3.21) montrent que l'opérateur d'évolution s'écrit sous la forme d'une série définie par :

$$U^\dagger(t) = \sum_{n=0}^{\infty} U_n^\dagger(t) \tag{3.22}$$

où $U_n^\dagger(t)$ est la contribution d'ordre n par rapport à ΔL

3.3 Développement perturbatif de $\Sigma(t)$

La série des perturbations de l'opérateur $\Sigma(t)$ s'obtient facilement en rapportant de développement de Dyson de l'opérateur d'évolution dans l'équation (2.44). En isolant les termes d'ordre identique par rapport à ΔL , on montre alors facilement que $\Sigma(t)$ s'écrit sous la forme de l'équation (3.3).

3.3.1 Développement d'ordre 1

Au premier ordre des perturbations, l'équation (2.44) s'écrit :

$$\Sigma_1(t) = i \int_0^t dt_1 U_0^\dagger(-t_1) P \Delta L U_0^\dagger(t_1) Q \quad (3.23)$$

A ce stade, il convient de remarquer que $U_0^\dagger(t)$ commute avec le projecteur P . En effet, quel que soit l'opérateur O agissant dans \mathcal{E}_S , on a :

$$U_0^\dagger(t) P O = e^{iL_0 t} \langle O \rangle \equiv e^{iH_0 t} \langle O \rangle e^{-iH_0 t} \quad (3.24)$$

Puisque $\langle O \rangle$ n'agit plus que dans \mathcal{E}_A , on en déduit :

$$U_0^\dagger(t) P O = e^{iH_A t} \langle O \rangle e^{-iH_A t} = \langle e^{iH_A t} O e^{-iH_A t} \rangle \equiv \langle e^{iH_0 t} O e^{-iH_0 t} \rangle \quad (3.25)$$

La dernière égalité provient du fait que H_B commute avec ρ_B si bien qu'en moyenne, les opérateurs $\exp(iH_B t)$ et $\exp(-iH_B t)$ se compensent exactement. On a donc $U_0^\dagger(t) P O = P U_0^\dagger(t) O$, $\forall O$, soit $[U_0^\dagger(t); P] = 0$.

Par conséquent, en utilisant cette propriété, on fait apparaître la représentation d'interaction du couplage ΔL si bien que le développement d'ordre 1 de $\Sigma(t)$ s'écrit finalement :

$$\Sigma_1(t) = i \int_0^t dt_1 P \Delta L(-t_1) Q \quad (3.26)$$

3.3.2 Développement d'ordre 2

Au second ordre des perturbations, l'équation (2.44) s'écrit :

$$\begin{aligned}\Sigma_2(t) &= i \int_0^t dt_1 U_0^\dagger(-t_1) P \Delta L U_1^\dagger(t_1) Q + i \int_0^t dt_1 U_1^\dagger(-t_1) P \Delta L U_0^\dagger(t_1) Q \\ &\quad - i^2 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 U_0^\dagger(-t_1) P \Delta L U_0^\dagger(t_1 - t_2) P \Delta L U_0^\dagger(t_2) Q\end{aligned}\quad (3.27)$$

Compte tenu du fait que $P \Delta L P = 0$, le dernier terme de cette équation est identiquement nul. En utilisant le développement de Dyson de l'opérateur d'évolution à l'ordre 1, on en déduit :

$$\begin{aligned}\Sigma_2(t) &= i^2 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 U_0^\dagger(-t_1) P \Delta L U_0^\dagger(t_1) \Delta L(-t_2) Q \\ &\quad - i^2 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \Delta L(-t_2) U_0^\dagger(-t_1) P \Delta L U_0^\dagger(t_1) Q\end{aligned}\quad (3.28)$$

Soit :

$$\Sigma_2(t) = i^2 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 [P \Delta L(-t_1) \Delta L(-t_2) Q - \Delta L(-t_2) P \Delta L(-t_1) Q] \quad (3.29)$$

3.3.3 Développement d'ordre 3

Au troisième ordre des perturbations, en ne retenant que les contributions non nulles, l'équation (2.44) s'écrit :

$$\begin{aligned}\Sigma_3(t) &= i \int_0^t dt_1 U_0^\dagger(-t_1) P \Delta L U_2^\dagger(t_1) Q + i \int_0^t dt_1 U_2^\dagger(-t_1) P \Delta L U_0^\dagger(t_1) Q \\ &\quad + i \int_0^t dt_1 U_1^\dagger(-t_1) P \Delta L U_1^\dagger(t_1) Q \\ &\quad - i^2 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 U_0^\dagger(-t_1) P \Delta L U_1^\dagger(t_1 - t_2) P \Delta L U_0^\dagger(t_2) Q\end{aligned}\quad (3.30)$$

Sachant que

$$U_1^\dagger(t_1 - t_2) = \left(U^\dagger(t_1) U^\dagger(-t_2) \right)_1 \equiv U_1^\dagger(t_1) U_0^\dagger(-t_2) + U_0^\dagger(t_1) U_1^\dagger(-t_2), \quad (3.31)$$

on en déduit :

$$\begin{aligned}
\Sigma_3(t) &= i \int_0^t dt_1 U_0^\dagger(-t_1) P \Delta L U_2^\dagger(t_1) Q + i \int_0^t dt_1 U_2^\dagger(-t_1) P \Delta L U_0^\dagger(t_1) Q \\
&+ i \int_0^t dt_1 U_1^\dagger(-t_1) P \Delta L U_1^\dagger(t_1) Q \\
&- i^2 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 U_0^\dagger(-t_1) P \Delta L U_0^\dagger(t_1) U_1^\dagger(-t_2) P \Delta L U_0^\dagger(t_2) Q \\
&- i^2 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 U_0^\dagger(-t_1) P \Delta L U_1^\dagger(t_1) U_0^\dagger(-t_2) P \Delta L U_0^\dagger(t_2) Q
\end{aligned} \tag{3.32}$$

En utilisant le développement de Dyson de l'opérateur d'évolution, on a :

$$\begin{aligned}
\Sigma_3(t) &= i^3 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \int_0^{t_2} dt_3 \\
&[P \Delta L(-t_1) \Delta L(-t_2) \Delta L(-t_3) Q \\
&+ \Delta L(-t_3) \Delta L(-t_2) P \Delta L(-t_1) Q \\
&+ P \Delta L(-t_1) \Delta L(-t_3) P \Delta L(-t_2) Q] \\
&- i^3 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \int_0^{t_1} dt_3 \\
&[\Delta L(-t_2) P \Delta L(-t_1) \Delta L(-t_3) Q \\
&+ P \Delta L(-t_1) \Delta L(-t_3) P \Delta L(-t_2) Q]
\end{aligned} \tag{3.33}$$

A ce stade, on constate que la seconde intégrale n'agit pas sur des variables ordonnées dans le temps. Cependant, il est possible de retrouver une intégrale ordonnée en utilisant les résultats de l'Annexe. En effet, quel que soient $A(t)$ et $B(t)$ deux opérateurs qui dépendent du temps, l'identité suivante s'applique :

$$\int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 A(t_1) B(t_2) = \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 [A(t_1) B(t_2) + A(t_2) B(t_1)] \tag{3.34}$$

Par conséquent, on obtient :

$$\begin{aligned}
\Sigma_3(t) &= i^3 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \int_0^{t_2} dt_3 \\
&[P \Delta L(-t_1) \Delta L(-t_2) \Delta L(-t_3) Q \\
&+ \Delta L(-t_3) \Delta L(-t_2) P \Delta L(-t_1) Q \\
&+ P \Delta L(-t_1) \Delta L(-t_3) P \Delta L(-t_2) Q] \\
&- i^3 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \int_0^{t_2} dt_3 \\
&[\Delta L(-t_2) P \Delta L(-t_1) \Delta L(-t_3) Q
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \Delta L(-t_3)P\Delta L(-t_1)\Delta L(-t_2)Q \\
& + P\Delta L(-t_1)\Delta L(-t_3)P\Delta L(-t_2)Q \\
& + P\Delta L(-t_1)\Delta L(-t_2)P\Delta L(-t_3)Q]
\end{aligned} \tag{3.35}$$

Finalement, après simplifications, la contribution d'ordre 3 de $\Sigma(t)$ s'écrit :

$$\begin{aligned}
\Sigma_3(t) = i^3 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \int_0^{t_2} dt_3 \quad [& P\Delta L(-t_1)\Delta L(-t_2)\Delta L(-t_3)Q \\
& + \Delta L(-t_3)\Delta L(-t_2)P\Delta L(-t_1)Q \\
& - \Delta L(-t_2)P\Delta L(-t_1)\Delta L(-t_3)Q \\
& - \Delta L(-t_3)P\Delta L(-t_1)\Delta L(-t_2)Q \\
& - P\Delta L(-t_1)\Delta L(-t_2)P\Delta L(-t_3)Q]
\end{aligned} \tag{3.36}$$

3.4 Développement perturbatif de $\delta L(t)$

En utilisant les résultats du premier paragraphe de ce chapitre, la série des perturbations de l'opérateur $\delta L(t)$ s'obtient facilement en rapportant les équations (3.26), (3.29) et (3.36) dans l'expression perturbative de $\delta L(t)$ donnée par l'équation (3.6).

3.4.1 Développement d'ordre 2

A l'ordre 2 par rapport au couplage ΔL , le Liouvillien effectif s'écrit :

$$\delta L_2(t) = P\Sigma_1(t)\Delta L = i \int_0^t dt_1 P\Delta L(-t_1)Q\Delta L \tag{3.37}$$

Sachant que $Q\Delta L = \Delta L$, on en déduit :

$$\delta L_2(t) = i \int_0^t dt_1 \langle \Delta L(-t_1)\Delta L(0) \rangle \tag{3.38}$$

3.4.2 Développement d'ordre 3

A l'ordre 3 par rapport au couplage ΔL , le Liouvillien effectif s'écrit :

$$\delta L_3(t) = P[\Sigma_1^2(t) + \Sigma_2(t)]\Delta L = i \int_0^t dt_1 P\Delta L(-t_1)Q\Delta L \tag{3.39}$$

Sachant que $PQ = 0$, l'équation (3.26) montre clairement que $\Sigma_1^2(t) = 0$. De plus, seul le premier terme de l'équation (3.29) contribue à $\delta L_3(t)$ puisque la moyenne du couplage s'annule. En développant l'opération de moyenne réalisée par le projecteur P , on a :

$$\delta L_3(t) = i^2 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \langle \Delta L(-t_1) \Delta L(-t_2) \Delta L(0) \rangle \quad (3.40)$$

3.4.3 Développement d'ordre 4

A l'ordre 4 par rapport au couplage ΔL , le développement du Liouvillien effectif est un peu plus délicat. De façon général, il s'écrit :

$$\delta L_4(t) = P[\Sigma_1^3(t) + \Sigma_2(t)\Sigma_1(t) + \Sigma_1(t)\Sigma_2(t) + \Sigma_3(t)]\Delta L \quad (3.41)$$

Comme précédemment, puisque $PQ = 0$ on vérifie facilement les identités suivantes : $\Sigma_1^3(t) = 0$ et $\Sigma_2(t)\Sigma_1(t) = 0$. Dans ces conditions, faisant agir P sur $\Sigma_3(t)$ et $\Sigma_1(t)\Sigma_2(t)$, on obtient :

$$\begin{aligned} \delta L_4(t) &= i^3 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \int_0^{t_2} dt_3 \\ & [P\Delta L(-t_1)\Delta L(-t_2)\Delta L(-t_3)\Delta L(0) \\ & + P\Delta L(-t_3)\Delta L(-t_2)P\Delta L(-t_1)\Delta L(0) \\ & - P\Delta L(-t_1)\Delta L(-t_2)P\Delta L(-t_3)\Delta L(0)] \\ & - i^3 \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \int_0^{t_2} dt_3 P\Delta L(-t_1)\Delta L(-t_3)P\Delta L(-t_2)\Delta L(0) \end{aligned} \quad (3.42)$$

La dernière intégrale, qui n'est pas ordonnée dans le temps, se simplifie de la manière suivante :

$$\begin{aligned} & \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \int_0^{t_2} dt_3 P\Delta L(-t_1)\Delta L(-t_3)P\Delta L(-t_2)\Delta L(0) = \\ & \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \int_0^{t_2} dt_3 P\Delta L(-t_1)\Delta L(-t_3)P\Delta L(-t_2)\Delta L(0) \\ + & \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \int_0^{t_1} dt_3 P\Delta L(-t_2)\Delta L(-t_3)P\Delta L(-t_1)\Delta L(0) = \\ & \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \int_0^{t_2} dt_3 P\Delta L(-t_1)\Delta L(-t_3)P\Delta L(-t_2)\Delta L(0) \\ + & \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \int_0^{t_2} dt_3 P\Delta L(-t_2)\Delta L(-t_3)P\Delta L(-t_1)\Delta L(0) \\ + & \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \int_0^{t_2} dt_3 P\Delta L(-t_3)\Delta L(-t_2)P\Delta L(-t_1)\Delta L(0) \end{aligned} \quad (3.43)$$

En reportant cette équation dans l'expression de $\delta L_4(t)$ on obtient :

$$\begin{aligned}
\delta L_4(t) = i^3 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \int_0^{t_2} dt_3 \quad [& P\Delta L(-t_1)\Delta L(-t_2)\Delta L(-t_3)\Delta L(0) \\
& + P\Delta L(-t_3)\Delta L(-t_2)P\Delta L(-t_1)\Delta L(0) \\
& - P\Delta L(-t_1)\Delta L(-t_2)P\Delta L(-t_3)\Delta L(0) \\
& - P\Delta L(-t_1)\Delta L(-t_3)P\Delta L(-t_2)\Delta L(0) \\
& - P\Delta L(-t_2)\Delta L(-t_3)P\Delta L(-t_1)\Delta L(0) \\
& - P\Delta L(-t_3)\Delta L(-t_2)P\Delta L(-t_1)\Delta L(0)] \quad (3.44)
\end{aligned}$$

Finalement, les termes 2 et 6 se compensant, le développement d'ordre 4 du Liouvillien effectif s'écrit :

$$\begin{aligned}
\delta L_4(t) = i^3 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \int_0^{t_2} dt_3 \quad [& \langle \Delta L(-t_1)\Delta L(-t_2)\Delta L(-t_3)\Delta L(0) \rangle \\
& - \langle \Delta L(-t_1)\Delta L(-t_2) \rangle \langle \Delta L(-t_3)\Delta L(0) \rangle \\
& - \langle \Delta L(-t_1)\Delta L(-t_3) \rangle \langle \Delta L(-t_2)\Delta L(0) \rangle \\
& - \langle \Delta L(-t_2)\Delta L(-t_3) \rangle \langle \Delta L(-t_1)\Delta L(0) \rangle] \quad (3.45)
\end{aligned}$$

3.4.4 Conclusion

En conclusion, à l'ordre quatre des perturbations par rapport au Liouvillien de couplage ΔL , la correction du Liouvillien d'évolution libre du système A traduisant son interaction avec le bain thermique B s'écrit :

$$\begin{aligned}
\delta L(t) \approx & i \int_0^t dt_1 \langle \Delta L(-t_1)\Delta L(0) \rangle \\
& + i^2 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \langle \Delta L(-t_1)\Delta L(-t_2)\Delta L(0) \rangle \\
& + i^3 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \int_0^{t_2} dt_3 \\
& \quad [+ \langle \Delta L(-t_1)\Delta L(-t_2)\Delta L(-t_3)\Delta L(0) \rangle \\
& \quad - \langle \Delta L(-t_1)\Delta L(-t_2) \rangle \langle \Delta L(-t_3)\Delta L(0) \rangle \\
& \quad - \langle \Delta L(-t_1)\Delta L(-t_3) \rangle \langle \Delta L(-t_2)\Delta L(0) \rangle \\
& \quad - \langle \Delta L(-t_2)\Delta L(-t_3) \rangle \langle \Delta L(-t_1)\Delta L(0) \rangle] \quad (3.46)
\end{aligned}$$

L'interprétation d'une telle relation peut se faire en parfaite analogie avec la discussion présentée dans la théorie des perturbations de l'opérateur d'évolution conjugué. En effet, $\delta L(t)$ caractérise l'ensemble des processus d'interaction entre A et B qui affecte l'évolution de la moyenne $U_{PP}^\dagger(t)$ sur les degrés de liberté du bain. Cet opérateur, lorsqu'il agit par la

droite, traduit une propagation vers le passé depuis un instant initial $t = 0$ jusqu'à un instant $-t$. Dans ce contexte, $\delta L(t)$, selon l'ordre de la perturbation, rend compte des couplages avec le bain entre 0 et $-t$. Ainsi, à l'ordre 2, l'équation précédente montre que le système A subit deux interactions aux temps 0 et $-t_1 \in [-t, 0]$. Dans le même esprit, à l'ordre 3, trois interactions se produisent successivement aux temps 0, $-t_2$ et $-t_1$. On peut ainsi interpréter de la même façon le premier terme d'ordre quatre. Cependant, à l'ordre 4, à l'instar d'un développement en cumulant, il convient de retrancher les produits entre les processus à deux interactions.

A ce stade, il convient de remarquer que l'expression de $\delta L(t)$ diffère légèrement des expressions obtenues par Shibata [8] et Breuer [9, 10, 11]. Par exemple, dans la référence [8] et ces collègues ont développé un formalisme en représentation d'interaction. En d'autres termes, au lieu de travailler sur l'évolution de $U_{PP}^\dagger(t)$ ils ont réalisé un changement de variable en enlevant l'évolution libre du système A : $U_{PP}^\dagger(t) = \hat{U}_{PP}^\dagger(t) \exp(iL_A t)$. Dans ce contexte, l'évolution de $\hat{U}_{PP}^\dagger(t)$ est décrite uniquement par la partie interaction du Liouvillien effectif en représentation d'interaction : $\delta \hat{L}(t) = \exp(iL_A t) \delta L(t) \exp(-iL_A t)$. A l'ordre 3 des perturbations, on montre alors facilement :

$$\begin{aligned} \delta \hat{L}(t) &\approx i \int_0^t dt_1 \langle \Delta L(t-t_1) \Delta L(t) \rangle \\ &+ i^2 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \langle \Delta L(t-t_1) \Delta L(t-t_2) \Delta L(t) \rangle \end{aligned} \quad (3.47)$$

où nous avons utilisé le fait que $\exp(iL_A t)P = PU_0^\dagger(t)$. On retrouve alors les expressions de Shibata en effectuant les changements de variables $\tau_1 = t - t_1$ et $\tau_2 = t - t_2$. Dans ce cas, sachant que $\tau_1 < \tau_2 < t$, on en déduit :

$$\begin{aligned} \delta \hat{L}(t) &\approx i \int_0^t d\tau_1 \langle \Delta L(\tau_1) \Delta L(t) \rangle \\ &+ i^2 \int_0^t d\tau_2 \int_0^{\tau_2} d\tau_1 \langle \Delta L(\tau_1) \Delta L(\tau_2) \Delta L(t) \rangle \end{aligned} \quad (3.48)$$

Finalement, en posant $t'_1 = \tau_2$ et $t'_2 = \tau_1$, on retrouve exactement l'expression de Shibata :

$$\begin{aligned} \delta \hat{L}(t) &\approx i \int_0^t dt'_1 \langle \Delta L(t'_1) \Delta L(t) \rangle \\ &+ i^2 \int_0^t dt'_1 \int_0^{t'_1} dt'_2 \langle \Delta L(t'_2) \Delta L(t'_1) \Delta L(t) \rangle \end{aligned} \quad (3.49)$$

En ce qui concerne l'approche de Breuer, elle est basée sur le point de vue de Schrödinger. Il faut donc déjà évaluer $\delta \hat{L}(t)^\dagger$ puis procéder aux changements de variables. On retrouve alors exactement l'expression du Liouvillien d'ordre 4.

Chapitre 4

Equation maîtresse pour le RDM

Pour terminer cet exposé, il convient d'établir l'équation maîtresse pour la matrice densité réduite du système A en contact avec le bain thermique. En effet, nous avons montré au cours du premier chapitre comment exprimer la RDM en fonction de la moyenne sur les degrés de liberté du bain de l'opérateur d'évolution conjugué. La relation correspondante était :

$$\sigma(x_1, x_2, t) = Tr_A [\rho_A U_{PP}^\dagger(t) |x_2\rangle \langle x_1|] \quad (4.1)$$

Ceci étant, nous avons établi une équation gouvernant l'évolution de $U_{PP}^\dagger(t)$:

$$\partial_t U_{PP}^\dagger(t) = i U_{PP}^\dagger(t) [L_A + \delta L(t)] \quad (4.2)$$

où le développement perturbatif de $\delta L(t)$ est présenté dans le chapitre précédent.

Le lien entre ces deux équations est relativement trivial. Pour l'établir, il convient de travailler directement dans l'espace de Liouville. Dans ce cas, l'opération de trace devient un produit scalaire si bien que :

$$\sigma(x_1, x_2, t) = \langle \langle \rho_A | U_{PP}^\dagger(t) | x_2 x_1 \rangle \rangle \quad (4.3)$$

On en déduit :

$$\partial_t \sigma(x_1, x_2, t) = i \langle \langle \rho_A | U_{PP}^\dagger(t) [L_A + \delta L(t)] | x_2 x_1 \rangle \rangle \quad (4.4)$$

A ce stade, considérons la relation de fermeture dans Liouville $\sum_{x_2 x_1} |x_2 x_1\rangle \langle x_2 x_1| = 1$. En insérant cette relation dans l'équation précédente, on fait réapparaître le RDM au second

membre si bien que l'on a :

$$\partial_t \sigma(x_1, x_2, t) = i \sum_{\bar{x}_2 \bar{x}_1} \sigma(\bar{x}_1, \bar{x}_2, t) \langle \langle \bar{x}_2 \bar{x}_1 | [L_A + \delta L(t)] | x_2 x_1 \rangle \rangle \quad (4.5)$$

Cette équation fait apparaître deux contributions. La première, proportionnelle à L_A , fait intervenir le commutateur de la RDM avec l'Hamiltonien H_A du système A isolé. En effet, on a :

$$\begin{aligned} \langle \langle \bar{x}_2 \bar{x}_1 | L_A | x_2 x_1 \rangle \rangle &= Tr[|\bar{x}_1\rangle \langle \bar{x}_2 | L_A | x_2 \rangle \langle x_1 |] \\ &= H_A(\bar{x}_2, x_2) \delta_{\bar{x}_1, x_1} - H_A(x_1, \bar{x}_1) \delta_{\bar{x}_2, x_2} \end{aligned} \quad (4.6)$$

La contribution correspondante de la GME s'écrit :

$$\begin{aligned} \partial_t \sigma(x_1, x_2, t) &= i \sum_x \sigma(x_1, x, t) H_A(x, x_2) - H_A(x_1, x) \sigma(x, x_2, t) \\ &= -i \langle x_1 | [H_A, \sigma(t)] | x_2 \rangle \end{aligned} \quad (4.7)$$

Dans ces conditions, la GME pour la RDM prend la forme générale suivante :

$$\partial_t \sigma(x_1, x_2, t) = -i \langle x_1 | [H_A, \sigma(t)] | x_2 \rangle - \sum_{\bar{x}_1 \bar{x}_2} \mathcal{J}(x_1, x_2; \bar{x}_1, \bar{x}_2; t) \sigma(\bar{x}_1, \bar{x}_2, t) \quad (4.8)$$

où $\mathcal{J}(t)$ désigne l'opérateur de relaxation dépendant du temps dont les éléments sont définis en fonction du Liouvillien $\delta L(t)$ selon la relation :

$$\mathcal{J}(x_1, x_2; \bar{x}_1, \bar{x}_2; t) = \frac{1}{i} \langle \langle \bar{x}_2 \bar{x}_1 | \delta L(t) | x_2 x_1 \rangle \rangle = \frac{1}{i} Tr_A[|\bar{x}_1\rangle \langle \bar{x}_2 | \delta L(t) | x_2 \rangle \langle x_1 |] \quad (4.9)$$