

SUR L'INVARIANCE ADIABATIQUE

AU SENS D'EHRENFEST ET LA

DÉFINITION DE L'ENTROPIE

EN MÉCANIQUE STATISTIQUE

par M. Georges LOCHAK

(manuscrit remis le 12 Avril 1976)

RESUME. On commence par étudier l'importance fondamentale de l'invariance adiabatique des états stationnaires de la mécanique ondulatoire pour la définition statistique de l'entropie. On montre ensuite comment les statistiques quantiques peuvent être généralisées à des systèmes qui ne conservent pas l'énergie, pourvu qu'on sache construire des états invariants adiabatiques (mais qui ne sont plus stationnaires). Et on cite des exemples qui prouvent que ces états existent dans la nature.

Ceci conduit à regarder les états stationnaires comme un cas particulier d'états plus généraux, les états permanents, définis par un critère d'invariance adiabatique et qui sont les états les plus probables à l'équilibre thermodynamique.

1 - INTRODUCTION.

En lisant les livres modernes de physique, on a parfois l'impression que l'invariance adiabatique (au sens d'Ehrenfest) s'est vue reléguer au rang d'une espèce d'artifice mathématique qui permet de calculer commodément certains effets lorsque les paramètres d'un système se partagent en deux catégories, caractérisées par des variations respectivement "lentes" et "rapides". L'importance fondamentale qu'attachait à cette invariance l'ancienne théorie des quanta paraît être tombée en désuétude en même temps que la théorie elle-même, tout au moins aux yeux de la plupart des auteurs, mais je me propose de montrer que c'est à tort, car le principe adiabatique reste à la

base de la mécanique statistique et de la mécanique quantique actuelles et conserve toute sa fécondité.

Les considérations qui vont suivre, bien que différentes pour l'instant, de celles de M. de Broglie ⁽¹⁾ ⁽²⁾ en thermodynamique cachée, en sont, dans leur essence, directement inspirées et vont, on le verra, dans la même direction.

2 - LA MECANIQUE STATISTIQUE CLASSIQUE (systèmes conservatifs).

Je me contenterai de rappeler très brièvement le rôle que joue dans cette théorie l'invariance adiabatique; rôle que beaucoup d'exposés ne mentionnent pas, alors qu'il est essentiel pour la définition statistique de l'entropie et donc pour l'énoncé du second principe de la thermodynamique. Ce problème est traité dans les références ⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾.

On sait que la thermodynamique statistique classique est amenée à écrire l'entropie d'un ensemble microcanonique sous la forme :

$$(1) \quad S = k \text{ Log } \Omega(E)$$

où $\Omega(E)$ est le volume d'extension en phase enfermé dans la surface d'énergie E . Mais supposons que le système dépende d'un paramètre α et qu'on fasse varier celui-ci de l'extérieur, infiniment lentement et sans échange de chaleur : l'énergie du système variera, puisqu'on échange avec lui du travail, mais la transformation sera isentropique. La définition adoptée pour l'entropie ne sera donc acceptable que si l'on peut montrer que $\Omega(E)$ est un invariant adiabatique au sens d'Ehrenfest. C'est là un résultat qui peut s'établir en utilisant l'hypothèse ergodique, mais on peut remarquer avec Léon Brillouin que la propriété en question devient très simple pour un système hamiltonien à variables séparables et multiplement périodiques. En effet, on a alors :

$$(2) \quad \Omega = \prod_1 \iint dp_i dq_i = \prod_1 \phi p_i dq_i = J_1 J_2 \dots J_n,$$

autrement dit Ω est égal, dans ce cas, au produit des modules de périodicité qui sont, précisément, les invariants adiabatiques du système ⁽⁶⁾.

Rappelons en outre que, d'après un théorème de Cherry ⁽⁷⁾ coté par Brillouin, les trajectoires de phase d'un système hamiltonien sont multiplement périodiques pourvu qu'elles passent par un domaine borné V de son espace de phase tel que :

1°) $\mathcal{H}(p,q)$ soit une fonction régulière, ainsi que ses premières dérivées le long de toute trajectoire passant par V ;

2°) les trajectoires qui traversent V restent confinées dans un certain domaine borné.

Autrement dit, la remarque de Brillouin a une portée beaucoup plus générale qu'on ne pourrait le penser, encore qu'il faille, pour la préciser, poser le problème de la dégénérescence. Mais ceci sort du cadre du présent article.

3 - LES STATISTIQUES QUANTIQUES (systèmes conservatifs).

On sait qu'historiquement, l'invariance adiabatique a joué un rôle essentiel dans la définition des états quantiques, puisqu'elle a servi de critère à la première théorie des quanta pour définir les intégrales premières de la dynamique qu'on avait le droit de quantifier. Ce rôle a été particulièrement important pour la quantification des systèmes dégénérés.

Quand est venue la mécanique ondulatoire, le problème a paru se poser différemment, puisque Schrödinger l'a identifié à un problème aux valeurs propres; et il a semblé (il semble toujours) que les conditions aux limites et d'uniformité imposées à la fonction d'onde suffisent à définir les états quantiques, ainsi que les valeurs quantifiées de l'énergie et des autres intégrales du mouvement, sans qu'aucune difficulté n'apparaisse, même dans les cas dégénérés.

En fait, Schrödinger n'a raisonné au départ que sur une équation indépendante du temps. Quand il l'a écrite, (tout en restant dans le cas conservatif) sous la forme générale que nous connaissons, où le temps intervient, on a en quelque sorte subrepticement introduit une hypothèse supplémentaire, à savoir que les solutions les plus "importantes" resteraient les solutions stationnaires :

$$(3) \quad |\psi(x,t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} E t} |\phi(x)\rangle$$

qu'on identifie aux états quantiques de Bohr, et non pas les sommes de tels états :

$$(4) \quad |\psi\rangle = \sum_n a_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \phi_n$$

qui sont pourtant les solutions les plus générales.

Il ne faut pas oublier, en effet, que pour déduire de l'équation dépendant du temps les nombres quantiques que nous connaissons, il ne suffit pas de chercher les solutions qui obéissent à certaines conditions aux limites et d'uniformité, mais il faut privilégier physiquement celles qui sont de la forme (3), c'est-à-dire qu'il faut privilégier les modes normaux de vibration, ce que rien n'impose a priori, même si cette démarche nous paraît "naturelle" depuis la théorie de Bohr.

Schrödinger lui-même, d'ailleurs, disait avec ironie que "la mécanique quantique est prolixe au sujet des états stationnaires où il ne se passe rien et muette au sujet des états de superposition qui sont les seuls où il se passe quelque chose".

Pourtant, l'expérience donne certainement raison à ce privilège que nous accordons aux états stationnaires. Mais pourquoi ? La véritable réponse ne peut certainement se trouver que dans une microphysique plus élaborée, où ces états apparaîtront comme l'aboutissement d'un processus évolutif; mais à l'intérieur même de la mécanique ondulatoire actuelle, on peut déjà trouver un élément de réponse, en quelque sorte "à la surface des choses", comme peut l'être la thermodynamique des états d'équilibre comparée à celle des processus irréversibles.

Pour cela, nous nous adresserons aux fondements de la mécanique statistique quantique, tels qu'ils sont exposés dans le célèbre ouvrage de von Neumann et que je vais rappeler en me plaçant, pour simplifier, dans le cas non dégénéré, comme le fait, d'ailleurs, von Neumann lui-même ⁽⁸⁾⁽⁹⁾.

Etant donnée l'équation de Schrödinger :

$$(5) \quad i\hbar \frac{\partial |\psi\rangle}{\partial t} = H|\psi\rangle,$$

on commence par définir le mélange statistique d'un grand nombre N de systèmes (évoluant selon cette équation) par l'opérateur densité :

$$(6) \quad \rho = \sum_m |\psi_m\rangle p_m \langle \psi_m|; \left(\sum_m p_m = 1\right)$$

qui décrit une situation de l'assemblée des N systèmes, dans laquelle Np_m d'entre eux se trouvent dans l'état $|\psi_m\rangle$ solution de (5) (avec $m = 1, 2, 3 \dots$ etc).

L'énergie de l'ensemble est définie par la moyenne statistique :

$$(7) \quad \bar{E} = \text{Tr}(\rho H)$$

et l'entropie par la formule :

$$(8) \quad S = - k N \overline{\text{Log } \rho} = - k N \text{Tr}(\rho \text{Log } \rho)$$

où k est la constante de Boltzmann. Von Neumann cherche alors la distribution canonique d'équilibre, autrement dit le mélange pour lequel S est maximal, avec les conditions :

$$(9) \quad \text{Tr}(\rho H) = E = \text{constante}, \quad \text{Tr} \rho = 1,$$

qui expriment la conservation de l'énergie et du nombre des systèmes composant l'assemblée.

Contrairement à la presque totalité des exposés, von Neumann ne suppose pas que les $|\psi_m\rangle$ qui figuraient dans (6) sont stationnaires mais, étant donné un mélange ρ qui satisfait aux conditions (9), il construit le nouveau mélange :

$$(10) \quad \rho' = \sum_n |\phi_n\rangle \langle \phi_n| \rho |\phi_n\rangle \langle \phi_n|, \quad W_n = \langle \phi_n | \rho | \phi_n \rangle$$

$$H |\phi_n\rangle = E_n |\phi_n\rangle,$$

où les $|\phi_n\rangle$, cette fois, sont stationnaires, et il opère en trois étapes :

1°) Il montre que ρ' satisfait à (9) ce qui est évident car, en tenant compte de l'orthogonalité des $|\phi_n\rangle$, on a :

$$(11) \quad \begin{aligned} \text{Tr}(\rho' H) &= \sum_n \langle \phi_n | \rho | \phi_n \rangle \langle \phi_n | H | \phi_n \rangle \\ &= \sum_{m,n} \langle \phi_n | \rho | \phi_m \rangle \langle \phi_m | H | \phi_n \rangle = \text{Tr}(\rho H). \end{aligned}$$

2°) A ce nouveau mélange ρ' , il associe l'entropie :

$$(12) \quad S' = - k N \text{Tr}(\rho' \text{Log } \rho')$$

et il montre que :

$$(13) \quad \boxed{S' \geq S}$$

en vertu d'un lemme qu'il a précédemment établi et qui, lui, n'est pas du tout évident.

3°) Il remarque que "pour trouver le maximum cherché, il suffira de nous borner à des mélanges ρ' " : autrement dit, à des mélanges d'états stationnaires. Et c'est alors seulement que, se plaçant dans la base $\{\phi_n\}$, von Neumann fait le calcul classique du maximum de $-\sum_n W_n \text{Log } W_n$ avec les conditions $\sum_n W_n = 1$ et $\sum_n E_n W_n = E$ et il trouve le mélange à l'équilibre thermodynamique, autrement dit la distribution de Gibbs :

$$(14) \quad W_n = \zeta^{-1} e^{-\beta E_n}, \quad \zeta = \sum_n e^{-\beta E_n}$$

L'expression de l'entropie d'équilibre d'après (10)(12)(14) s'écrira donc :

$$(15) \quad S = S' = -k N \sum_n W_n \text{Log } W_n$$

Remarquons maintenant ceci : l'expression (8) de l'entropie n'est vraiment contrôlée par l'expérience qu'à l'équilibre thermodynamique, donc, finalement, sous la forme (15), pour un mélange ρ' avec la distribution (14). Si bien que le lemme de von Neumann sous la forme de l'inégalité (13) ne peut pas être regardé comme la preuve que le mélange initial évolue vers un mélange d'états stationnaires. Mais néanmoins, le lemme suggère évidemment cette idée et nous incline à admettre la validité de l'expression (8) pour tous les mélanges et, par conséquent, en vertu des résultats précédents, à regarder les états stationnaires comme les états les plus probables apparaissant dans les ensembles statistiques de systèmes conservatifs quantifiés. Cette idée est en accord avec la thermodynamique cachée d'après laquelle les états monochromatiques apparaissent comme plus probables que les autres (¹).

Faisons maintenant une autre remarque. Pour que l'expression de l'entropie à l'équilibre soit acceptable, il ne suffit pas qu'elle corresponde à l'état le plus probable du système considéré : il faut encore, comme en théorie classique, que sa valeur ne change pas lors d'une transformation adiabatique et réversible, autrement dit, lors d'une modification infiniment lente d'un paramètre du système. Et pour cela, il est nécessaire que les états stationnaires soient invariants adiabatiques en sens d'Ehrenfest.

On se rend mieux compte de cela en considérant un ensemble microcanonique, c'est-à-dire un mélange d'états dégénérés appartenant à un même niveau d'énergie E :

$$(16) \quad \rho = \sum_{s_n=1}^{g_n} |\psi_{ns_n}\rangle p_{s_n} \langle \psi_{ns_n}|; \quad \sum_{s_n=1}^{g_n} p_{s_n} = 1,$$

où g_n est le degré de dégénérescence du niveau. La base des états $|\psi_{ns_n}\rangle$ étant supposée orthonormée, elle diagonalise ρ et, d'après (8), l'entropie de von Neumann s'écrit :

$$(17) \quad S = -k N \text{Tr}(\rho \text{Log } \rho) = -k g_n \sum_{s=1}^{g_n} p_s \text{Log } p_s$$

D'après une inégalité classique (¹⁰) elle est maximale pour :

$$(18) \quad p_1 = p_2 = \dots = p_{g_n} = \frac{1}{g_n} \quad (\text{car } \sum_s p_s = 1)$$

autrement dit, pour une population uniforme des états dégénérés, et on a alors :

$$(19) \quad S_{\text{max}} = k \text{Log } g_n.$$

Mais supposons maintenant que les états stationnaires ne soient pas invariants adiabatiques et donc, qu'au cours d'une variation infiniment lente d'un paramètre du système, un état $|\psi_{ns_n}\rangle$ puisse donner naissance à un état de superposition de la forme :

$$(20) \quad |\psi\rangle = \sum_{s_n=1}^{g_n} C_{ns_n} |\psi_{ns_n}\rangle + \sum_{s_m=1}^{g_m} C_{ms_m} |\psi_{ms_m}\rangle$$

Autrement dit, nous verrons maintenant apparaître des états qui appartiennent à un nouveau niveau d'énergie E_m et le nouveau mélange d'équilibre sera du type :

$$(21) \quad m_2 = \sum_{s_n=1}^{g_n} |\psi_{ns_n}\rangle \frac{a^2}{g_n} \langle \phi_{ns_n} | + \sum_{s_m=1}^{g_m} |\psi_{ms_m}\rangle \frac{b^2}{g_m} \langle \phi_{ms_m} |$$

avec $a^2 + b^2 = 1$. On trouve alors comme nouveau maximum de l'entropie l'expression :

$$(22) \quad S_2 = k \left(a^2 \text{Log } \frac{g_n}{a^2} + b^2 \text{Log } \frac{g_m}{b^2} \right)$$

Mais comme le processus doit être isentropique, il faut que cette valeur s'identifie à celle donnée par (19) et on trouve facilement que cela n'arrivera que si $|a| = 1$ et $b = 0$, autrement dit si le système reste sur le niveau d'énergie initial E_n : donc si les états stationnaires sont invariants adiabatiques.

Or nous savons qu'il en est bien ainsi : c'est une propriété connue, mais nous voyons que son importance dépasse de loin l'usage qu'on en fait dans les calculs dits de "l'approximation adiabatique" : elle est tout à fait fondamentale et on peut dire que toutes les statistiques quantiques reposent sur elle, puisque c'est elle qui justifie l'expression de l'entropie. On peut alors se poser la question suivante : qu'est-ce qui est le plus important dans un état stationnaire : le fait qu'il soit stationnaire, c'est-à-dire qu'il soit un mode normal de vibration de l'onde ψ , ou le fait qu'il soit invariant adiabatique ? Nous verrons au paragraphe suivant que c'est la seconde propriété qui est la plus importante car elle peut demeurer, avec tous les résultats des statistiques quantiques, même pour un système qui n'admet pas de modes normaux.

Mais avant d'en finir avec les systèmes conservatifs, notons encore un ou deux points. On sait que la démonstration de l'invariance adiabatique des états stationnaires tombe en défaut si, au cours de la transformation très lente que l'on considère, le niveau E_n de l'état d'où le système est parti vient à croiser un autre $E_{n'}$. Or on voit bien ici ce qui se passe car ce croisement de niveaux revient à faire passer la dégénérescence du niveau E_n de la valeur g_n à la valeur $g_n + g_{n'}$ (en désignant par g_n , le degré de dégénérescence de E_n) et, d'après (19), l'entropie de l'ensemble microcanonique passera donc de $S = k \text{Log } g_n$ à $S' = k \text{Log}(g_n + g_{n'})$. Elle va donc augmenter et la transformation, bien que très lente, cesse d'être isentropique. Cela souligne encore le lien étroit qui existe entre l'énoncé du second principe et l'invariance d'Ehrenfest.

Enfin, rappelons que, pour un système dégénéré, ce n'est pas chaque état $|\psi_{ns}\rangle$ qui reste invariant adiabatique, mais seulement le sous-espace L_n de dimension g_n sous-tendu par l'ensemble des états $|\psi_{ns_n}\rangle$ appartenant à un même niveau E_n : le théorème adiabatique dit seulement que lorsqu'on part d'un $|\psi_{ns}\rangle$ quelconque, on trouve, après une lente variation d'un paramètre, une somme telle que (20) dans laquelle les seuls coefficients non nuls sont les $C_{ns_n}^{(1)}$.

Mais pour qu'une telle transformation soit isentropique, il faut encore que l'égale population des différents états du niveau E_n (donc les égalités (18)) se maintienne tout le temps, et cette propriété ne découle aucunement de l'équation de Schrödinger : elle impose une hypothèse supplémentaire du type "chaos moléculaire" que M. Louis de Broglie rattache à une influence du milieu subquantique (1).

4 - LES STATISTIQUES QUANTIQUES (systèmes non conservatifs).

Les statistiques ne sont habituellement développées de façon systématique que pour des ensembles de systèmes conservatifs, ou qui peuvent être englobés dans un système conservatif plus large. Par exemple Schrödinger, dans son célèbre petit traité (¹²), écrit à la première page :

"Il n'y a essentiellement qu'un seul problème en thermodynamique statistique : la distribution d'une quantité donnée E d'énergie entre N systèmes identiques. On peut-être mieux : déterminer la distribution d'une assemblée de N systèmes identiques entre les états possibles dans lesquels cette assemblée peut se trouver, étant entendu que l'énergie de l'assemblée a une valeur constante E".

Une telle définition suppose évidemment que les systèmes en question ne sont soumis qu'à des champs extérieurs indépendants du temps et, par "états possibles", Schrödinger entend manifestement "états stationnaires".

Mais imaginons qu'une assemblée de microsystemes se trouve en présence non seulement de champs constants, mais aussi d'un champ variable dans le temps, cette variation possédant une certaine propriété de récurrence. Je ne suppose pas nécessairement que ce champ est semblable à celui d'un rayonnement thermique en équilibre, sinon on se trouverait à nouveau dans un cas conservatif évident, celui de l'ensemble matière + champ : je suppose seulement que cette variation du champ est, par exemple, périodique ou presque périodique.

Peut-on encore parler d'équilibre thermodynamique de la matière dans ce cas ?

Au moins un exemple permet d'espérer une réponse positive : celui des spins nucléaires d'un échantillon solide placé dans un champ hertzien tournant périodique. En effet, on sait faire la statistique d'une telle assemblée et lui attribuer une température dans un référentiel tournant avec le champ : c'est la théorie de Redfield (¹³), qui est vérifiée par l'expérience et c'est, précisément, en se fondant sur les considérations qui vont suivre qu'il a été possible de l'inclure dans une théorie générale (¹⁷). Posons-nous donc la question suivante :

De quoi avons-nous besoin pour construire une statistique et faire un raisonnement analogue à celui de von Neumann quand les champs sont variables et donc quand H dépend du temps dans l'équation (5) ? Nous répondrons d'abord par un schéma général abstrait qui a déjà été proposé dans la référence (¹⁴) et nous verrons plus loin comment on peut effectivement l'appliquer.

1°) Il nous faut d'abord définir la notion de mélange statistique. Mais la présence de champs variables ne change rien à ce problème et nous devons simplement conserver la définition (6) de l'opérateur densité ρ qui nous permette de calculer les valeurs moyennes tout comme dans le cas conservatif.

2°) De même, nous conserverons l'expression (8) de l'entropie : cela à titre d'hypothèse et l'expérience devra la confirmer ou l'infirmier.

3°) L'énergie ne se conservant plus, nous ne pourrions évidemment pas garder la première condition (9). Il nous faudra définir (nous verrons plus loin comment) une nouvelle intégrale première que nous appellerons énergie réduite. Elle sera représentée par un opérateur $\mathcal{R}(t)$ qui dépend du temps (seules ses valeurs propres que nous désignerons par μ_n n'en dépendent pas) ! Nous supposons que son spectre est au moins en partie discret (sinon entièrement) et $\mathcal{R}(t)$ devra bien sûr obéir aux conditions d'une intégrale première :

$$(23) \quad i\hbar \frac{\partial \mathcal{R}(t)}{\partial t} = (H(t), \mathcal{R}(t)) \Leftrightarrow \mathcal{R}(t) U(t, t_0) = U(t, t_0) \mathcal{R}(t_0)$$

où $U(t, t_0)$ désigne l'opérateur d'évolution.

Les conditions (9) seront alors remplacées par :

$$(24) \quad \text{Tr}(\rho \mathcal{R}(t)) = \mu = \text{constante}, \quad \text{Tr} \rho = 1$$

qui exprimeront la conservation de l'énergie réduite et, comme précédemment, du nombre de microsystemes de l'Assemblée.

D'après (23), on montre facilement qu'à chaque valeur propre μ_n de $\mathcal{R}(t)$ est associée une solution $|\psi_n(t)\rangle$ (ou plusieurs si μ_n est dégénérée) de l'équation Schrödinger, qui est en même temps un état propre de $\mathcal{R}(t)$:

$$(25) \quad \mathcal{R}(t) |\psi_n(t)\rangle = \mu_n |\psi_n(t)\rangle.$$

Nous nommerons les $|\psi_n(t)\rangle$ états permanents du système et on voit qu'il sont reliés aux valeurs quantiques de $\mathcal{R}(t)$ comme les états stationnaires étaient reliés aux valeurs quantiques de l'énergie, mais bien entendu, les $|\psi_n(t)\rangle$ ne sont pas des modes normaux qui, d'ailleurs, n'existent même plus dans le cas que nous étudions.

- 4°) Alors, si un mélange ρ obéit aux conditions (24), nous pourrons, tout comme von Neumann, construire un mélange ρ' en reprenant les formules (10), mais en disant, cette fois, que les $|\psi_n\rangle$ qui y figurent sont des états permanents.

Tout comme en (11), mais en y remplaçant H par $\mathcal{R}(t)$, on montrerait que ρ' obéit aux mêmes conditions (24) que ρ .

- 5°) En associant à ce mélange ρ' l'entropie S' par la formule (12), on montrerait également que $S' \geq S$, comme en (13), car le lemme de von Neumann est démontré non seulement pour l'énergie, mais pour tout opérateur hermitien.
- 6°) Si nous cherchons le maximum de S' , nous trouverons des formules analogues à (14), c'est-à-dire une distribution de Gibbs sur les états permanents, les valeurs propres μ_n remplaçant les E_n .

Mais tout ceci a-t-il une signification thermodynamique ?
En vérité pas encore, ne serait-ce qu'en raison du fait que le schéma précédent n'est pas unique. En effet, si nous nous donnons à un instant t_0 un opérateur hermitien quelconque $\mathcal{R}(t_0)$, on voit que :

$$(26) \quad \mathcal{R}(t) = U(t, t_0) \mathcal{R}(t_0) U^{-1}(t, t_0)$$

sera une intégrale première, puisque (23) sera vérifié, et tout ce qui précède s'ensuivra : autrement dit, nous avons, pour l'instant, autant d'"entropies" et d'"énergies réduites" que nous avons d'opérateurs hermitiens dans l'espace de Hilbert !

Soit dit en passant, on peut en dire autant même dans le cas conservatif si l'on accepte d'utiliser des intégrales premières dépendant du temps, ce que rien n'interdit a priori. Il nous manque en effet une condition :

- 7°) Pour que le maximum de S' puisse être identifié à celui de l'entropie thermodynamique, il faut encore que notre énergie réduite $\mathcal{R}(t)$ soit telle que les états permanents soient invariants adiabatiques, comme l'étaient les états stationnaires, et désormais, nous sous-entendrons cette propriété dans l'expression "état permanent". Sinon, il serait possible de modifier l'entropie d'une assemblée en équilibre, par un changement arbitrairement lent d'un paramètre, ainsi que nous l'avons montré dans le cas conservatif, ce qui serait inadmissible.

D'une manière plus précise, cette invariance adiabatique signifie ceci : supposons qu'à une valeur propre μ_n de $\mathcal{R}(t)$ soient associés g_n états permanents linéairement indépendants $|\psi_{n,s}(t)\rangle$ qui satisfont à (25); ils sous-tendent, dans l'espace de Hilbert, un certain sous-espace $L_n(t)$ à g_n dimensions; mais comme les $|\psi_{ns}(t)\rangle$ sont solutions de (5) (avec $H = H(t)$), il s'ensuit que :

$$(27) \quad |\phi_{ns}(t_0)\rangle \in L_n(t_0) \Rightarrow |\phi_{ns}(t)\rangle \in L_n(t)$$

et $L_n(t)$ est donc un sous-espace invariant de l'équation; si, maintenant, on fait varier au cours du temps un paramètre de l'équation, cette propriété (27), en général, disparaîtra; mais dire que les $|\phi_{ns}\rangle$ sont invariants adiabatiques, c'est

dire que (27) subsiste et donc que les $L_n(t)$ restent invariants pourvu que la variation du paramètre soit infiniment lente. Alors, dans un mélange statistique en équilibre, la distribution des micro-systèmes entre les différents sous-espaces $L_n(t)$ ne variera pas lors d'une lente variation d'un paramètre et celle-ci sera isentropique.

Nous voyons donc que si nous admettons l'expression de von Neumann pour l'entropie d'une assemblée de micro-systèmes possédant une intégrale première $\mathcal{R}(t)$ qui définit un ensemble d'états invariants adiabatiques, les états permanents, ceux-ci apparaîtront comme les états les plus probables de la matière à l'équilibre thermodynamique et leur statistique sera régie par les formules habituelles, dans lesquelles l'énergie réduite $\mathcal{R}(t)$ jouera le rôle de l'énergie.

Bien entendu, dans le cas où les systèmes seraient conservatifs, l'énergie réduite devra s'identifier à l'énergie et les états permanents devront s'identifier aux états stationnaires.

5 - UNE CLASSE PARTICULIERE DE SYSTEMES NON CONSERVATIFS : LES SYSTEMES A PERTURBATION PERIODIQUE DANS LE TEMPS.

C'est pour une telle perturbation qu'il a été possible de construire les états permanents, de prévoir leurs propriétés et de comparer la théorie à l'expérience. On trouvera les premiers résultats de cette théorie dans des notes aux Comptes-rendus (15)(16)(17) dont nous ne donnerons ici qu'un bref aperçu.

Si l'opérateur hamiltonien $H(t)$ dépend périodiquement du temps (c'est ce qui arrivera dans divers problèmes de spectroscopie hertzienne, d'optique du laser, de résonance magnétique etc...) la circonstance heureuse qui se présente est qu'en vertu d'un théorème classique d'analyse, le théorème de Floquet, l'opérateur d'évolution est de la forme :

$$(28) \quad U(t, t_0) = T(t) e^{-\frac{i}{\hbar} R(t-t_0)} T^{-1}(t_0)$$

où $T(t)$ est un opérateur unitaire périodique de même période que $H(t)$ et R un opérateur hermitien constant. Alors, si on désigne par μ_n les valeurs propres de R et par $|n\rangle$ les états propres correspondants, on montre que les fonctions :

$$(29) \quad |\phi_n(t)\rangle = T(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \mu_n t} |n\rangle$$

constituent un système complet d'états liés (^{15a}), solutions de l'équation de Schrödinger et qu'ils sont invariants adiabatiques (^{15b}) : ce sont les états permanents recherchés. Quant à l'énergie réduite, elle n'est autre que :

$$(30) \quad \mathcal{R}(t) = T(t) R T^{-1}(t)$$

et on voit aussitôt que les états permanents (29) en sont bien les états propres avec les valeurs propres associées μ_n .

On peut faire une théorie des transitions quantiques entre les états permanents (^{15d}) analogue à la théorie des transitions entre les états stationnaires et cette théorie a été vérifiée dans une expérience de spectroscopie hertzienne : à l'aide d'un appareil à jet moléculaire, on a pu préparer des molécules dans des états permanents, puis déclencher des transitions entre ces états et contrôler ainsi les fréquences de résonance et les probabilités de transition prévues par la théorie (¹⁶).

Une autre expérience a été proposée dans le domaine optique, mais n'a malheureusement pas encore été réalisée : elle consisterait à rendre un milieu optique transparent à une raie d'absorption, pour une onde incidente cohérente dont la fréquence rejoint celle de la raie d'absorption par un déplacement adiabatique (cet effet ne doit évidemment pas être confondu avec la transparence auto-induite) (^{15c}).

Faisons deux remarques générales concernant ce problème des perturbations périodiques.

Tout d'abord, il est facile de voir que la décomposition de Floquet (18) n'est pas unique et pourtant, les états permanents

le sont. En effet, on peut montrer que, de toutes les décompositions possibles, le critère d'adiabaticité permet d'extraire une certaine classe d'équivalence, celle des décompositions principales, et c'est cette classe d'équivalence que nous appelons la classe P qui définit univoquement les états permanents (15e).

Si, maintenant, nous nous tournons vers les statistiques, nous voyons que le critère d'adiabaticité, en définissant la classe P et par là même les états permanents, suffit donc à définir les états les plus probables à l'équilibre thermodynamique. Mais quel sera la répartition statistique de ces différents états ? Nous avons vu qu'elle est donnée (pour un ensemble canonique) par la distribution de gibbs (14) où les E_n sont remplacés par les valeurs propres μ_n de $\mathcal{R}(t)$, ou bien de R, ce qui revient au même d'après (30).

Mais ici surgit une nouvelle difficultés. Les différentes décompositions principales (représentants de la classe P) correspondent à des ensembles différents de valeurs $\{\mu_n\}$: le critère d'adiabaticité ne fixe les μ_n qu'à des multiples près de $\hbar\omega$ (ω = pulsation du champ extérieur). Cette indétermination ne contredit pas l'unicité des états permanents parce qu'elle est compensée, dans (29), par une indétermination complémentaire de T(t) mais elle est inacceptable dans les formules de statistique où interviennent les valeurs propres μ_n seules.

C'est pourquoi nous avons complété le principe adiabatique par un second postulat : le postulat de raccord, d'après lequel les valeurs propres μ_n de l'énergie réduite doivent tendre vers les valeurs propres E_n du système non perturbé quand on éteint la perturbation périodique.

C'est en nous appuyant sur ces deux postulats que nous avons pu, M. Alaoui et moi-même, montrer que la théorie de la température de spin dans le référentiel tournant entre exactement dans le schéma statistique exposé ci-dessus (17).

6 - CONCLUSION.

Nous avons donc obtenu là une première indication en faveur de l'exactitude de ce schéma statistique et si celui-ci vient encore à être confirmé par la suite, on sera en droit de généraliser la définition, citée plus haut, de Schrödinger en écrivant :

"Etant donné N systèmes identiques soumis à des champs extérieurs qui peuvent dépendre éventuellement du temps, le problème de la thermodynamique statistique consiste à :

- 1°) Chercher s'il existe une intégrale première (l'énergie réduite) définissant des états propres invariants adiabatiques (les états permanents) et cela de manière telle que, si l'on éteint progressivement les champs qui dépendent du temps, l'énergie réduite et les états permanents tendent respectivement vers l'énergie et vers les états stationnaires du système conservatif obtenu à la limite.
- 2°) Déterminer la distribution de l'assemblée de N systèmes entre les états permanents dans lesquels elle peut se trouver, étant entendu que l'énergie réduite de l'assemblée a une valeur constante μ .

Ainsi que je le disais déjà dans l'introduction, il y a évidemment des différences importantes entre les idées exposées ici et celles de la thermodynamique cachée, puisque celle-ci considère une statistique sous-jacente, qui concerne chaque particule individuelle et reflète son interaction avec un thermostat caché, tandis que la statistique étudiée ici concerne des collectifs d'atomes ou de molécules. De même, on ne doit pas se méprendre sur le rôle de l'invariance adiabatique : en thermodynamique cachée, on imagine des mouvements à l'intérieur de la particule, alors qu'ici cette invariance concerne le mouvement d'ensemble d'une particule soumise à des champs, mouvement qui est décrit dans le langage habituel de la mécanique ondulatoire.

Néanmoins, je crois bien aller dans le sens des idées générales de M. Louis de Broglie, telles qu'il les définit dans l'extrait de son dernier livre que nous reproduisons dans ce numéro. En effet, rattacher la notion d'état stationnaire à la notion plus générale d'état permanent et définir les états de base que l'on considère en mécanique quantique comme étant les états les plus probables à l'équilibre thermodynamique, c'est regarder la thermodynamique comme le substrat de la mécanique et admettre que cette dernière devra être profondément modifiée pour décrire des états transitoires (donc hors de l'équilibre thermodynamique) ainsi que l'exposaient MM. Fer et Fargue dans notre dernier numéro (18).

BIBLIOGRAPHIE

- (¹) Louis de Broglie : La thermodynamique de la particule isolée, Gauthier-Villars, Paris, 1964.
- (²) Louis de Broglie : Annales de la Fondation Louis de Broglie, 1, p. 1, 1976.
- (³) Léon Brillouin : Les statistiques quantiques, P.U.F., Paris, 1930.
- (⁴) Francis Perrin : Mécanique statistique quantique, Gauthier-Villars, Paris, 1939.
- (⁵) Théo Kahan : Physique Théorique, t.I., P.U.F., Paris, 1960.
- (⁶) G. Juvet : Mécanique analytique et théorie des quanta, Blanchard, Paris, 1926.
- (⁷) T.M. Cherry : Tr. Camb. Phil. Soc. 23, p. 43, 1924.
- (⁸) Janos von Neumann : Les fondements mathématiques de la mécanique quantique, P.U.F., Paris, 1947.
- (⁹) Louis de Broglie : La théorie de la mesure en mécanique ondulatoire, Gauthier-Villars, Paris, 1957.
- (¹⁰) A.M. Yaglom, I.M. Yaglom : Probabilité et information, Dunod, Paris, 1959.
- (¹¹) Georges Lochak : Comptes-rendus, 274, p. 1391, 1972.
- (¹²) Erwin Schrödinger : Statistical Thermodynamics, Camb. Univ. Press, 1960.
- (¹³) Anatole Abragam : Les principes du magnétisme nucléaire, P.U.F., Paris, 1961.
- (¹⁴) Georges Lochak : Comptes-rendus, 276, p. 809, 1973.
- (¹⁵) Georges Lochak : Comptes-rendus; a) 272, p. 1281, 1971; b) 275, p. 49, 1972; c) 275, p. 903, 1972; d) 276, p. 103, 1973; e) 279, p. 547, 1974.

(¹⁶) G. Guichon, G. Lochak, Mme G. Théobald, J.G. Théobald : Comptes-rendus, 274, p. 935, 1972.

(¹⁷) A. Alaoui et G. Lochak : Comptes-rendus, 280, p. 589, 1975.

(¹⁸) D. Fargue et F. Fer : Annales de la Fondation Louis de Broglie, 1, p. 30, 1976.

(¹⁹) Note ajoutée à la correction des épreuves :

M.D. Grischkowsky (du Thomas J. Watson Research Center) vient de me communiquer aimablement un pré-tirage d'un article soumis à la Physical Review sous le titre : "Coherent excitation, incoherent excitation and adiabatic states". Il décrit, dans ce travail, des expériences au cours desquelles il a mis en évidence des transitions induites entre les états invariants adiabatiques créés par une onde laser, expériences qui paraissent en plein accord avec celles décrites dans la référence (¹⁶) ci-dessus et qui étaient, je le rappelle, réalisées en spectroscopie hertzienne.