Annales de la Fondation Louis de Broglie - Vol. 2, n° 2, 1977

LA THÉORIE DES ÉTATS PERMANENTS

(états les plus probables de l'atome dans un champ cohérent)

Par MM. Georges LOCHAK et Abdallah ALAOUI

Fondation Louis de Broglie

1, rue Montgolfier - 75003 - PARIS

(manuscrit remis le 27 Janvier 1976)

Résumé : Cet article a pour but de développer l'idée exposée ici même par l'un des auteurs (6), selon laquelle dans une assemblée de microsystèmes soumis à un champ dépendant du temps et se trouvant en équilibre thermodynamique, les états les plus probables (les états permanents) sont ceux qui jouissent de l'invariance adiabatique au sens d'Ehrenfest.

Nous nous limitons ici au cas d'un champ périodique pour lequel les états permanents peuvent être construits grâce au théorème de Floquet. Nous montrons que ces états constituent une base univoquement définie d'états liés du système et sont les états propres d'une intégrale première : l'énergie réduite.

Les niveaux d'énergie réduite et leurs dégénérescences ne sont pas univoquement définis par le théorème de Floquet, mais nous montrons que, parmi les valeurs possibles des niveaux se trouve une classe d'équivalence (la classe P) pour laquelle les dégénérescences sont maximales. Cette étude est essentielle car elle permet de montrer que c'est la classe P qui définit la partition invariante adiabatique des états permanents et c'est cette partition qui, finalement, détermine les phénomènes statistiques observables.

INTRODUCTION.

La théorie qui est exposée ici s'inscrit dans la ligne des recherches poursuivies par l'équipe de M. Louis de Broglie en vue de décrire les transitions quantiques comme des processus irréversibles d'une durée finie, quoique brève, qui tendent vers les états stationnaires que nous connaissons [1]. Ces recherches, inspirées au départ par la théorie des cycles limites et de la stabilité asymptotique se sont ensuite développées dans deux directions. L'une s'est orientée vers l'étude de la rétroaction du rayonnement émis par l'atome, prise comme cause de cette stabilité des états quantiques : cette étude, qui met au premier plan l'action retardée, et de ce fait héréditaire, des rayonnements, a été exposée ici même [2] dans ses grandes lignes et le sera plus largement dans un livre actuellement sous presse [3]. L'autre direction, dont il faut souligner qu'elle ne constitue aucunement une dichotomie avec celle-ci, s'est inspirée de la thermodynamique cachée de M. Louis de Broglie [4], donc de l'idée que les états stationnaires doivent être regardés comme des états d'équilibre thermodynamique et que leur stabilité, ainsi que l'évolution des processus transitoires entre ces états, relèvent du domaine de la thermodynamique des processus irréversibles [5].

On a été ainsi amené à chercher s'il existe, sinon des preuves, au moins des présomptions en faveur de ce point de vue, parmi des faits déjà connus qui s'inscrivent dans le cadre de la mécanique ondulatoire, sous sa forme actuelle, et d'essayer même de faire ainsi progresser la théorie des états quantiques. Il semble tout d'abord que le seul argument physique que l'on puisse trouver en faveur de la prééminence qu'on accorde en mécanique ondulatoire aux états stationnaires, parmi tous les autres états liés possibles, est que ces états sont ceux qui apparaissent avec le maximum de probabilité dans les assemblées d'un grand nombre de systèmes quantiques en équilibre thermodynamique, argument qui est donc extérieur à l'équation de Schrödinger pour un seul système. D'ailleurs, cette prééminence des états stationnaires n'apparaît expérimentalement avec certitude que dans des assemblées en équilibre : par exemple dans les gaz; mais elle peut au contraire disparaître dans des systèmes qui s'écartent fortement de l'équilibre, comme dans la spectroscopie "beam-foil" ou dans d'autres dispositifs à jets atomiques ou moléculaires. On arrive ainsi à la conclusion que la principale prérogative des états stationnaires d'un système conservatif n'est peut-être pas d'être des modes normaux de vibration de l'onde ou de correspondre (ce qui revient au même) à une valeur propre de l'hamiltonien, mais de posséder la propriété qui est nécessaire pour qu'ils puissent être les états les plus probables à l'équilibre thermodynamique ou, si l'on veut,

être l'aboutissement d'un processus thermodynamique irréversible. Cette propriété est l'invariance adiabatique au sens d'Ehrenfest (*): c'est grâce à elle, par exemple, qu'on peut établir le caractère isentropique d'une transformation mécanique infiniment lente et cela seul suffit à faire du principe adiabatique l'un des principes de base de la mécanique statistique [6] [14 f].

Le théorème adiabatique, établi par Ehrenfest en mécanique classique à partir d'une formule due à Boltzmann [4] [7], jouait dans l'ancienne théorie des quanta un rôle fondamental; il constituait en effet le critère qui permettait de choisir les intégrales premières qu'on avait le droit de quantifier. Ce théorème a été étendu plus tard à la mécanique quantique par Born et Fock [8], mais longtemps, il n'est resté connu, tout comme en mécanique classique d'ailleurs, que pour les systèmes conservatifs. On peut le résumer simplement en disant qu'il stipule l'invariance de l'amplitude des solutions stationnaires de l'équation de Schrödinger lors d'une variation infiniment lente d'un paramètre du système. Ce n'est que depuis peu que ce résultat a été étendu à des systèmes quantiques non conservatifs [14 b, c] [15] puis à des systèmes classiques non conservatifs [9]. Mais la principale lacune de la théorie est qu'en dehors de développements théoriques très récents, le rôle qu'on fait jouer à l'invariance adiabatique au sens d'Ehrenfest en mécanique quantique est considérablement restreint et, le plus souvent, cette propriété n'est invoquée que pour servir de justification à l'"approximation adiabatique" [10]. Cette restriction est à notre avis très regrettable, mais pour prouver l'importance fondamentale que possède selon nous l'invariance adiabatique, il ne suffit pas de le montrer sur le cas déjà connu des états stationnaires. Il faut encore montrer que, dans un cas plus général, où les états stationnaires n'existent pas, comme celui des systèmes matériels soumis à des champs extérieurs qui dépendent du temps, les états les plus probables à l'équilibre thermodynamique sont, là aussi, les invariants adiabatiques. Autrement dit, il s'agit de prouver qu'on possède ainsi un critère qui permet de trouver, parmi les états liés d'un système, une base fondamentale qui jouit, par rapport aux autres bases possibles, de la même prééminence que la base des états stationnaires dans le cas conservatif.

(*) Il est intéressant de signaler que l'un de nous (G.L.) ayant adressé en 1962 à Norbert Wiener des tirés à part des travaux sur les transitions quantiques auxquels nous faisions allusion plus haut, le célèbre mathématicien répondit par une lettre approbatrice dans laquelle il disait notamment "vous devez absolument introduire dans votre théorie le principe d'invariance adiabatique".

Dans les références ([6]) ([14] f), l'un de nous (G.L.) a montré que si l'on possède une telle base d'états pour un système non conservatif, il est possible de généraliser la notion d'entropie de Von Neumann, ainsi que tous les raisonnements statistiques habituels et leur interprétation thermodynamique : simplement, l'énergie est remplacée par une autre intégrale première, l'énergie réduite, qui engendre ces états invariants adiabatiques appelés états permanents. Nous avons montré, d'autre part, que le schéma statistique ainsi proposé englobe les traitements de la relaxation thermique en résonance magnétique ([11]). En particulier, nous avons pu donner un fondement général à la théorie de la température de spin dans le référentiel tournant, en montrant qu'elle revient à admettre que la relaxation des spins a lieu sur les états invariants adiabatique du système.

Nous voudrions maintenant faire quelques remarques sur les systèmes en interaction avec le rayonnement. Considérons un tel système :

$$i\hbar \frac{\partial|\psi(t)>}{\partial t} = \left(H_0 + H_1(t)\right)|\psi(t)> \tag{0.1}$$

où H_0 est l'hamiltonien du système non perturbé, et $H_1(t)$ l'hamiltonien d'interaction. On l'étudie le plus souvent en représentation d'interaction en développant $|\psi>$ suivant les états stationnaires du système non perturbé :

$$|\psi(t)> = \sum_k C_k(t)\, e^{-\frac{i}{\hbar}E_k t}|k> \tag{0.2}$$

où les E_k représentent les niveaux d'énergie des états stationnaires et $|k>$ les vecteurs propres de l'hamiltonien non perturbé H_0; les $C_k(t)$ sont ensuite déterminés par divers procédés d'approximation. Remarquons alors ce fait essentiel que les termes du développement (0.2) ne sont pas solutions de l'équation (0.1), pas plus que ne le sont d'ailleurs les composantes de Fourier de chaque terme du développement. En particulier, les E_k ne sont évidemment pas les niveaux d'énergie du système perturbé. Il est donc tout aussi arbitraire de parler de transitions entre les composantes de (0.2) regardées comme états du système, que de parler de transitions entre composantes de Fourier comme on le fait parfois.

L'équation de Schrödinger n'admettant des états stationnaires que pour les seuls systèmes conservatifs, en toute rigueur, c'est uniquement pour ces systèmes que l'on définit la notion de transition quantique et qu'on énonce la loi de Bohr.

Remarquons cependant que si la perturbation est faible et non résonante, l'évolution du système diffère peu de celle qu'il aurait eue en l'absence de rayonnement, la représentation (0,2) est alors commode non seulement pour les calculs mais encore pour le langage qu'elle suggère. Par contre lorsque le système est soumis à une perturbation intense dépendant du temps, les états stationnaires n'ont plus d'existence physique et on ne saurait parler de transitions qu'en introduisant une définition plus générale des états quantiques de base.

C'est pour poser une telle définition que nous ferons intervenir le principe adiabatique. Nous admettrons que les états quantiques d'un système entre lesquels nous observons des transitions sont ceux qui, pour un ensemble de tels systèmes, apparaissent comme les plus probables à l'équilibre thermodynamique : c'est-à-dire que ce sont les états permanents, dont les états stationnaires constituent un cas particulier.

Dans ce qui va suivre nous allons étudier une classe importante de systèmes non conservatifs : les systèmes en interaction avec un champ périodique, et nous montrerons qu'ils possèdent des états permanents. L'existence de ces états a déjà reçu des preuves expérimentales; il a été en effet possible de préparer et de maintenir des molécules dans des états permanents et de vérifier les prévisions théoriques relatives aux fréquences et aux probabilités de transitions entre ces états ([12]). Cette expérience, réalisée dans le domaine de la spectroscopie hertzienne a été récemment confirmée en optique du laser ([13]). A cela, s'ajoutent évidemment nos résultats en résonance magnétique ([11]), mais que nous n'exposerons pas dans le présent travail. Ce qui va suivre repose sur des résultats antérieurs obtenus par l'un de nous (G.L.) et qui ont fait l'objet d'une série de notes ([14]), mais notre article constitue le premier exposé de synthèse de la théorie et comprend des développements nouveaux.

I - SYSTEMES QUANTIQUES REGIS PAR UN HAMILTONIEN PERIODIQUE.

I.1. - Définition des états permanents ([14] a).

L'évolution d'un système quantique en interaction avec un champ périodique de période τ, est régi par l'équation d'ondes :

$$i\hbar \frac{\partial|\psi(t)>}{\partial t} = H(a,t)|\psi(t)> \tag{I.1}$$

où $H(a,t)$ est l'hamiltonien du système irradié, périodique de période τ, et $a \in R^n$ désigne un ensemble de paramètres qui caractérisent le système et les champs auquels il est soumis. Ces paramètres seront supposés variables a partir du § II,3,

D'après le théorème de Floquet [16], pour a fixé, il existe deux opérateurs T et R tels que l'opérateur d'évolution de (I.1) s'écrive :

$$(I.2) \qquad U(a,t,t_0) = T(a,t)\, e^{-\frac{i}{\hbar} R(a)(t-t_0)}\, T^{-1}(a,t_0)$$

T(a,t) est un opérateur unitaire, périodique et de période τ; R(a), un opérateur hermitien constant. T(a,t) peut-être considéré comme un opérateur de changement de représentation. En posant :

$$(I.3) \qquad |\psi(t)\rangle = T(a,t)|\Phi\rangle$$

l'équation (I.1) devient :

$$(I.4) \quad i\hbar \frac{\partial|\Phi\rangle}{\partial t} = \{T^{-1}(a,t)H(a,t)T(a,t) - i\hbar\, T^{-1}(a,t)\frac{\partial T}{\partial t}(a,t)\}|\Phi\rangle$$

d'après (I.2) on a l'identité :

$$(I.5) \quad R(a) = T^{-1}(a,t)\, H(a,t)\, T(a,t) - i\hbar\, T^{-1}(a,t)\, \frac{\partial T}{\partial t}(a,t)$$

et (I.4) s'écrit donc :

$$(I.6) \qquad i\hbar \frac{\partial|\Phi\rangle}{\partial t} = R(a)|\Phi\rangle.$$

R(a) étant constant et hermitien, l'équation que nous venons d'obtenir est, dans la nouvelle représentation, celle d'un système conservatif. Comme les propriétés que nous étudierons ici appartiennent aux seuls états liés du système, nous négligerons l'existence du spectre continu afin d'alléger l'exposé. Soient alors $\mu_k(a)$ les valeurs propres (éventuellement dégénérées) de R(a), et $|r_k\rangle$ les états propres associés, qui forment donc un système complet et que nous supposerons orthogonalisé en cas de dégénérescence. Nous aurons :

$$(I.7) \qquad R(a)|r_k\rangle = \mu_k(a)|r_k\rangle.$$

Les solutions stationnaires de (I.6) s'écriront :

$$(I.8) \qquad |\phi_k\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}\mu_k(a)t}|r_k\rangle$$

et il leur correspond, d'après (I.3) des solutions de (I.1) :

$$(I.9) \qquad |\psi_k(t)\rangle = T(a,t)|\phi_k\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}\mu_k(a)t}\, T(a,t)|r_k\rangle.$$

Ce sont ces $|\psi_k(t)\rangle$ qui sont les états permanents du système et dont nous allons étudier un certain nombre de propriétés avant d'en arriver à l'invariance adiabatique.

D'autres auteurs [17] ont utilisé la forme de Floquet des solutions de (I.1) auxquelles ils donnent parfois le nom d'états "quasi-périodiques", mais nous préférons le nom plus physique d'états permanents qu'emploie également H. Sambe [17 c] (Steady-States). Mais aucun auteur, à notre connaissance, n'a étudié ces états, comme nous le rappelions dans l'introduction, en tant qu'états les plus probables de la matière en présence de rayonnement. C'est cette propriété, liée à l'invariance adiabatique, qui pour nous est essentielle et caractérise ces états. A notre avis, l'existence de tels états, n'est pas limitée au cas des champs périodiques et le théorème de Floquet ne joue donc qu'un rôle occasionnel.

I.2. Propriétés élémentaires des états permanents.

La représentation (I.6) définie par l'opérateur T(a,t), sera appelé "représentation réduite", et l'opérateur R "hamiltonien réduit"; il lui est associé une observable : l'énergie réduite qui, dans la représentation initiale s'écrit :

$$(I.10) \qquad \mathcal{R}(a,t) = T(a,t)\, R(a)\, T^{-1}(a,t);$$

ou encore, d'après (I.5),

$$(I.11) \qquad \mathcal{R}(a,t) = H(a,t) - i\hbar \frac{\partial T}{\partial t}(a,t)\, T^{-1}(a,t).$$

C'est une intégrale première du système, puisque R(a) est une intégrale première triviale de (I.6), et que l'on passe de (I.6) à (I.1) par la transformation unitaire (I.3). D'ailleurs, à l'aide de (I.11), nous pouvons écrire :

$$(I.12) \qquad i\hbar \frac{\partial T}{\partial t}(a,t) = H(a,t)\, T(a,t) - T(a,t)\, R(a);$$

et en dérivant (I.10), on trouve aussitôt :

$$(I.13) \qquad i\hbar \frac{\partial \mathcal{R}}{\partial t}(a,t) = \{H(a,t), \mathcal{R}(a,t)\}.$$

Ecrivons maintenant la décomposition spectrale des opérateurs R(a) et $\mathcal{R}(a,t)$. Soit $\Pi_k(a)$ le projecteur sur le sous-espace $\ell_k(a)$ sous-tendu par l'ensemble des états propres $|r_k\rangle$, associés à la valeur propre $\mu_k(a)$ de R(a); on peut alors écrire :

$$R(a) = \sum_k \mu_k(a)\ \Pi_k(a). \tag{I.14}$$

Considérons ensuite les vecteurs $|X_k>$ définis par :

$$|X_k> = T(a,t)|r_k>. \tag{I.15}$$

Ce sont les états propres de $\mathcal{R}(a,t)$ avec la valeur propre $\mu_k(a)$. Le projecteur sur les $|X_k>$ associés à un $\mu_k(a)$ donné s'écrit :

$$P_k(a,t) = T(a,t)\ \Pi_k(a)\ T^{-1}(a,t) \tag{I.16}$$

et la décomposition spectrale de $\mathcal{R}(a,t)$ s'écrit donc :

$$\mathcal{R}(a,t) = \sum_k \mu_k(a)\ P_k(a,t). \tag{I.17}$$

Les états permanents $|\psi_k(t)>$ associés à un $\mu_k(a)$ définissent donc dans l'espace de Hilbert un sous-espace $L_k(a,t)$, dont la dimension est égale à l'ordre de dégénérescence de $\mu_k(a)$ et auquel est associé le projecteur $P_k(a,t)$ que nous venons de définir.

A l'aide de (I.9), on voit que les états permanents forment un système complet d'états liés du système (I.1), puisqu'ils sont obtenus par une rotation d'axes (I.3) à partir des états stationnaires (I.8), de l'équation conservative (I.6). Nous aurons donc, en normant les $|\psi_k(t)>$ et en orthogonalisant ceux qui correspondent à un même $\mu_k(a)$:

$$\text{i)}\ <\psi_k(t)|\psi_{k'}(t)> = <r_k|r_{k'}> = \delta_{kk'}$$

(I.18)

$$\text{ii)} \sum_k |\psi_k(t)> <\psi_k(t)| = \sum_k |r_k> <r_k| = I$$

Bien entendu, les propriétés rappelées jusqu'ici appartiennent à une infinité d'autres bases de solutions de (I.1) et ne sauraient suffire à donner un sens physique aux états permanents, le théorème de Floquet ne constitue encore à ce stade qu'un procédé pour définir une base parmi d'autres et il est important de noter que si la périodicité de $T(a,t)$ est sans doute un fait remarquable, en revanche l'apparition de l'intégrale première $\mathcal{R}(a,t)$ et de l'équation conservative (I.6) le sont beaucoup moins. Pour le comprendre clairement et pour éviter des généralisations abusives, nous dirons quelques mots du problème général de la réduction des équations d'ondes.

I.3. Systèmes réductibles.

Nous avons vu que la transformation $T(a,t)$ nous a permis de ramener l'équation non conservative (I.1), à une équation à hamiltonien constant (I.6). Or il est important de se rendre compte que cette propriété n'est pas unique. En effet, étant donnée une équation du type (I.1) avec $H_1(t)$ quelconque et possédant un opérateur d'évolution, il existe une infinité de manières de la réduire, c'est-à-dire une infinité de transformations linéaires du type (I.3) continues et bornées ainsi que leurs inverses, qui ramènent l'équation (I.1) à une équation à hamiltonien constant. Les transformations linéaires possédant ces propriétés sont appelées transformations de Liapounov ([18]).

Soit, en effet, $U(t,t_0)$ l'opérateur d'évolution attaché à l'équation considérée et S un opérateur hermitien constant quelconque; la transformation définie par :

$$L(t) = U(t,t_0)e^{i/\hbar\ St} \tag{I.19}$$

est une transformation de Liapounov du fait qu'elle est continue et unitaire. On vérifie facilement qu'en posant :

$$|\psi(t)> = L(t)|\rho> \tag{I.20}$$

l'équation initiale devient :

$$i\hbar \frac{\partial|\rho>}{\partial t} = S|\rho> \tag{I.21}$$

En outre, $L(t)$ définit une intégrale première :

$$\mathcal{S}(t) = L(t) S\ L^{-1}(t). \tag{I.22}$$

La réduction de l'équation (I.1) peut donc se faire à l'aide de n'importe quelle transformation du type (I.19), mais les solutions de la forme (I.9) qu'on en tirera n'auront en général aucune signification physique particulière, et il n'y a aucune raison a priori de privilégier les états propres de telle intégrale première $\mathcal{S}(t)$ plutôt que de telle autre, à moins que le choix de la transformation $L(t)$ ne repose sur un principe physique fondamental.

Ainsi que nous l'avons dit, c'est le critère d'invariance adiabatique qui sera pour nous ce principe physique, et nous montrerons précisément que la transformation T(a,t) définie par le théorème de Floquet (qui est bien une transformation de Liapounov car elle est continue et unitaire) possède la propriété de définir les invariants adiabatiques d'un système soumis à un champ périodique. C'est cela et rien d'autre qui privilègie cette transformation par rapport à toutes les transformations possibles.

II - DEFINITION UNIVOQUE DES ETATS PERMANENTS ([14] g).

Rappelons d'abord que le théorème de Floquet établit l'existence des opérateurs T et R, mais qu'il n'en stipule pas l'unicité. Cependant bien qu'il existe une infinité de décomposition de Floquet, c'est-à-dire de couples d'opérateurs (R,T) qui permettent d'écrire une solution fondamentale sous la forme (I.2), nous allons montrer que les états permanents sont définis de manière univoque par l'équation d'ondes qui décrit l'évolution du système et ne dépendent donc pas de la décomposition de Floquet choisie.

II.1. Unicité des états permanents.

Le paramètre a n'intervenant pas dans les § II.1 et II.2 nous ne le ferons pas figurer de manière à alléger les notations.

Soient donc deux décompositions de Floquet (R,T) et (R',T'); un opérateur fondamental ([16]) de (I.1) s'écrit alors :

(II.1) $$F(t) = T(t)e^{-i/\hbar\, Rt} = T'(t)e^{-i/\hbar\, R't}$$

Supposons qu'à l'instant t = 0, nous ayons (cela n'enlève rien à la généralité) F(0) = I. Il s'ensuit d'après (II.1) que :

(II.2) $$T(0) = T'(0) = I$$

T et T' étant des opérateurs périodiques, de même période $\frac{2\Pi}{\omega}$ que l'hamiltonien $H_1(t)$, nous aurons aussi :

(II.3) $$T(\tfrac{2\Pi}{\omega}) = T'(\tfrac{2\Pi}{\omega}) = I$$

ce qui d'après (II.1) implique que :

(II.4) $$e^{-\frac{2i\Pi}{\hbar\omega}R} = e^{-\frac{2i\Pi}{\hbar\omega}R'} \qquad (\text{donc } [R,\ R'] = 0)$$

On a deux opérateurs unitaires égaux : ils ont donc même décomposition spectrale. En désignant par Π_k les projecteurs de leur

famille spectrale, on voit que R et R' sont de la forme :

(II,5) $$R = \sum_k \mu_k \pi_k \ , \qquad R' = \sum_k \mu'_k \pi_k$$

et nous poserons en outre :

(II,6) $$J = R - R' = \sum_k (\mu_k - \mu'_k)\, \pi_k$$

Mais comme les valeurs propres des deux membres de (II,4) sont les mêmes, il s'ensuit la relation :

(II,7) $$\mu_k - \mu'_k = n_k\, \hbar\omega$$

où les n_k désignent des entiers. Par ailleurs, d'après (II,1), on a :

(II,8) $$T'(t) = T(t)\, e^{-\frac{i}{\hbar}(R - R')t} = T(t)\, e^{-\frac{i}{\hbar}Jt}$$

Les relations qui permettent de passer d'une décomposition de Floquet (R,T) à une autre (R', T') s'écrivent donc :

(II,9) $$R' = R - J,\text{avec } J = \sum_k (n_k\, \hbar\omega)\, \pi_k$$

(II,10) $$T'(t) = T(t) \sum_k \left(e^{-in_k\omega t}\, \pi_k\right)$$

(II,11) $$\mu'_k = \mu_k - n_k\, \hbar\omega$$

considérons maintenant les états permanents :

(II,12) $$|\psi_k(t)\rangle = T(t)\, e^{-\frac{i}{\hbar}\mu_k t}|r_k\rangle$$

et $$|\psi_k(t)\rangle = T'(t)\, e^{-\frac{i}{\hbar}\mu'_k t}|r_k\rangle$$

définis respectivement par les décompositions de Floquet (R,T) et (R', T'), mais correspondant à un vecteur propre $|r_k\rangle$ commun à R et R'. Il résulte aussitôt de (II,10) et (II,11) que :

(II,13) $$|\psi_k(t)\rangle = |\psi_{k'}(t)\rangle.$$

L'ensemble des états permanents ne dépend donc pas du choix de la décomposition de Floquet et est intrinsèquement défini par le système. Attirons cependant l'attention sur le fait que, bien que les états permanents soient uniques, les valeurs propres de l'énergie réduite $\mathcal{R}(t)$, ainsi que le montre la relation (II,11), ne sont définis qu'à un multiple près de $\hbar\omega$. Nous yerrons plus loin comment on peut lever cet arbitraire.

II.2. Transformations syndéomiques et décompositions P. Définition de la dégénérescence d'un système :

Nous allons maintenant montrer une propriété remarquable des états permanents qui joue un rôle essentiel dans la démonstration de l'invariance adiabatique, et qui, en outre, permettra de définir la notion de dégénérescence d'un niveau d'énergie réduite. En effet, dans ce qui précède, nous avons admis implicitement que les valeurs propres μ_k étaient dégénérées, mais les dégénérescences "physiques" ne sont pas, comme c'est le cas pour les systèmes conservatifs, celles qui apparaissent d'emblée dans les calculs : elles doivent être définies de manière un peu plus complexe.

Considérons une décomposition de Floquet particulière (R,T) : supposons que, dans cette décomposition, il existe deux niveaux μ_m et μ_ℓ (et pour l'instant deux seulement) tels que :

(II,14) $$\mu_m - \mu_\ell = n\hbar\omega \quad (n : \text{entier})$$

et soient $L_m(t)$ et $L_\ell(t)$, les sous-espaces sous-tendus par les états permanents $|\psi_m(t)>$ et $|\psi_\ell(t)>$ associés aux valeurs propres μ_m et μ_ℓ.

Nous allons montrer qu'on peut trouver une autre décomposition $(R^{(1)}, T^{(1)})$ pour laquelle on aura :

(II,15) $$\mu_m^{(1)} = \mu_\ell^{(1)} = \mu_\ell$$

et qui permettra de regrouper $L_m(t)$ et $L_\ell(t)$ en un seul sous-espace $L_\ell^{(1)}(t)$.

Soient en effet π_m et π_ℓ les projecteurs associés à $L_m(t)$ et $L_\ell(t)$ par l'intermédiaire de la formule (I,16) et considérons le groupe unitaire :

(II,16) $$e^{-\frac{i}{\hbar} J^{(1)} t} = \sum_{k\neq m} \pi_k + e^{in\omega t}\pi_m$$

On voit que dans (II,7) et (II,9), nous avons pris tous les n_k nuls sauf n_m qui est égal au nombre n qui figure dans (II,14). La

relation de fermeture $\sum_k \pi_k = I$, permet d'écrire (II,16) sous la forme :

(II,17) $$e^{\frac{i}{\hbar} J^{(1)} t} = (I-\pi_m) + e^{in\omega t}\,\pi_m$$

et donc de poser :

(II,18) $$J^{(1)} = n\hbar\omega\pi_m$$

et d'après (II,9), le nouvel hamiltonien réduit $R^{(1)}$ s'écrira :

(II,19) $$R^{(1)} = \mu_\ell\pi_\ell + (\mu_m - n\hbar\omega)\,\pi_m + \sum_{k\neq m,\ell} \mu_k\,\pi_k.$$

Or, par hypothèse : $\mu_\ell = \mu_m - n\hbar\omega$ et si l'on pose :

(II,20) $$\mu_\ell^{(1)} = \mu_\ell \ ; \quad \pi_\ell^{(1)} = \pi_\ell + \pi_m$$

où $\pi_\ell^{(1)}$ est un projecteur (car $\pi_\ell\,\pi_m = 0$), on peut écrire (II,19) sous la forme :

(II,21) $$R^{(1)} = \mu_\ell^{(1)}\,\pi_\ell^{(1)} + \sum_{k\neq m,\ell} \mu_k\,\pi_k\,,$$

l'opérateur $T^{(1)}(t)$ correspondant au nouvel hamiltonien réduit $R^{(1)}$, est alors d'après (II,10) et (II,17) :

(II,22) $$T^{(1)}(t) = T(t)\left((I - \pi_m) + e^{-in\omega t}\,\pi_m\right) .$$

On voit enfin à l'aide de (II,20), que les états permanents $|\psi_m(t)>$ et $|\psi_\ell(t)>$ sont maintenant tous associés à une même valeur propre $\mu_\ell^{(1)} = \mu_\ell$ et sous-tendent dans l'espace de Hilbert un sous-espace $L_\ell^{(1)}(t)$ défini par :

(II,23) $$L_\ell^{(1)}(t) = L_\ell(t) \oplus L_m(t)$$

En raison de cette propriété de la transformation (II,17), nous l'appelerons transformation syndéomique ou syndéomie (du grec σnνδεω : lier ensemble).

Le projecteur associé à $L_\ell^{(1)}(t)$ est alors d'après (I,16) :

(II,24) $$P_\ell^{(1)}(t) = T^{(1)}(t)\,\pi_\ell^{(1)}\,T^{(1)^{-1}}(t)$$

et compte-tenu de (II,20) et (II,22) :

(II,25) $$P_\ell^{(1)}(t) = T(t)\left(\pi_\ell + \pi_m\right) T^{-1}(t) = P_\ell(t) + P_m(t).$$

la dimension de $L_\ell^{(1)}(t)$ est évidemment la somme des dimensions de $L_m(t)$ et $L_\ell(t)$, si bien que si g_m et g_ℓ sont respectivement les ordres de dégénérescence des valeurs propres μ_m et μ_ℓ dans l'ancienne décomposition (R,T), l'ordre de dégénérescence de la valeur propre $\mu_\ell = \mu_\ell^{(1)}$ dans la nouvelle décomposition $(R^{(1)}, T^{(1)})$ est :

(II,26) $$g_\ell^{(1)} = g_\ell + g_m$$

cet ordre a donc augmenté et nous avons :

(II,27) $$\mu_\ell^{(1)} - \mu_j^{(1)} \neq n\hbar\omega \qquad \forall\ j,\ n.$$

D'une manière générale, si on possède une décomposition de Floquet $(R^{(0)}, T^{(0)})$ avec des relations :

(II,28) $$\mu^{(0)}_{m_k} - \mu^{(0)}_{\ell_k} = n_k\hbar\omega \qquad (k = 1, 2...)$$

entre les valeurs propres, on construira une suite de syndéomies analogues à (II,17) :

(II,29) $$e^{\frac{i}{\hbar} J_k t} = (I - \pi_{m_k}) + \pi_{m_k} e^{in_k\omega t} \quad (k = 1, 2, ...);$$

$$J_k = n_k\hbar\omega\pi_{m_k}$$

Dans la k-ième syndéomie, le projecteur π_{m_k} est celui qui est associé à la valeur propre μ_{m_k} obtenue après application de la (k-1)ième : il est défini par une formule analogue à (II,20).

En introduisant successivement les expressions (II,29) dans les formules (II,9) et (II,10) nous rassemblerons les valeurs propres qui ne différaient entre elles que par des multiples de $\hbar\omega$ et nous aboutirons à une décomposition de Floquet $(R^{(p)}, T^{(p)})$ que nous qualifierons de principale ou "décomposition P", pour laquelle les valeurs propres de $R^{(p)}$ seront telles que :

(II,30) $$\mu_\ell^{(p)} - \mu_j^{(p)} \neq n\hbar\omega \qquad \forall\ \ell,\ j,\ n$$

les états permanents du système (qui eux n'ont pas changé) seront maintenant regroupés dans les sous-espaces principaux $L_m^{(p)}(t)$ associés aux $\mu_m^{(p)}$ et obtenus comme en (II,23) par regroupement des sous-espaces $L_k^{(0)}(t)$ définis par la décomposition initiale $(R^{(0)}, T^{(0)})$.

Si nous appliquons à la décomposition P que nous avons obtenue une nouvelle syndéomie (II,17) avec n quelconque, en prenant pour π_m le projecteur associé à l'un des sous-espaces $L_m^{(p)}(t)$, le $\mu_m^{(p)}$ correspondant sera changé en $\mu_m^{(p)} + n\hbar\omega$, mais en raison de (II,30), il n'y aura plus de nouveaux regroupements entre sous-espaces. Toutes les décompositions de Floquet que nous pourrons ainsi obtenir seront à nouveau principales (car (II,30) se conservera) et elles définiront une partition unique des états permanents en sous-espace $L_m^{(p)}(t)$. Par rapport aux transformations syndéomiques les décompositions P constituent une classe d'équivalence : la classe P.

On devine déjà que les sous-espaces principaux $L_m^{(p)}(t)$ doivent posséder une signification intrinsèque pour le système étudié et nous verrons, en effet, que ce sont eux qui jouissent de la propriété d'invariance adiabatique.

Nous ne considérons plus désormais que les décompositions P et nous appellerons ordre de dégénérescence d'un niveau $\mu_m^{(p)}$ de l'énergie réduite $R^{(p)}$ la dimension $g_m^{(p)}$ du sous-espace principal $L_m^{(p)}(t)$ correspondant.

II.3. Raccord entre états permanents et états stationnaires. Décomposition canonique de Floquet.

La classe P est d'ordre infini, puisque les décompositions P s'obtiennent à partir de l'une d'elles en ajoutant aux valeurs propres μ_k tous les multiples possibles de $\hbar\omega$.

Remarquons au passage que cette indétermination de l'énergie n'empêche pas, comme on le voit en (II, 10, 11, 12, 13), l'unicité des états permanents car elle est en quelque sorte "compensée" par une indétermination "complémentaire" de l'opérateur $T(t)$. Elle est donc sans importance pour le calcul des polarisations (donc, en particulier, pour celui des fréquences d'émission) et, plus généralement pour le calcul des expressions du type $\langle\psi(t)|A|\psi(t)\rangle$ où l'état permanent figure d'une manière globale.

Par contre, dans les calculs statistiques et donc dans la description thermodynamique d'un ensemble de systèmes, ce sont les valeurs propres μ_k elles mêmes qui figurent dans des exponentielles du type Boltzmann-Gibbs [6] [11] $e^{-\mu_k/kT}$.

Pour que ces calculs aient un sens, il faut donc que nous puissions extraire de la classe P, une <u>décomposition canonique</u> caractérisée par un ensemble bien déterminé de valeurs propres μ_k, ce que nous ferons grâce au postulat suivant.

<u>Postulat de raccord</u> : nous dirons qu'une décomposition de Floquet (R,T) de l'opérateur d'évolution de l'équation (I,1) est <u>canonique</u> si, lorsqu'on fait tendre vers zéro l'amplitude du champ perturbateur dépendant du temps ($H_1(t) \to 0$) l'énergie réduite $\mathcal{R}(t)$ du système perturbé tend vers l'énergie H_0 du système non perturbé.

En d'autres termes, si tous les paramètres sont constants, sauf l'amplitude de l'hamiltonien dépendant du temps $H_1(t)$, a désignera cette amplitude et notre condition s'écrira :

$$(\text{II},31) \qquad \lim_{a\to 0} T(a,t) = I\ , \qquad \lim_{a\to 0} \mathcal{R}(a,t) = \lim_{a\to 0} R(a) = H_0$$

ou disons le encore autrement : si le champ perturbateur devient infiniment petit, les propriétés du système perturbé doivent rejoindre celles du système non perturbé.

Nous avons déjà confronté ce postulat avec l'expérience puisque nous l'avons utilisé dans la théorie de la relaxation thermique en résonance magnétique [11] : il s'est révélé d'un maniement simple et conduit à des résultats corrects. Nous avons en outre proposé récemment une expérience test pour le contrôler encore plus sûrement [19].

Nous n'aborderons pas, dans ce mémoire, le problème général de l'existence de la décomposition canonique de Floquet mais par contre il est facile de montrer que s'il en existe une elle est

unique. En effet, s'il en existait deux différentes (R,T) et (R', T'), il existerait au moins un couple (μ_k, μ'_k) de valeurs propres (resp. de R et R') telles que $\mu_k(a) - \mu'_k(a) = n\hbar\omega$ (n entier $\neq 0$); or c'est impossible car d'après (II,31) il existe une valeur propre E_k de H_0 telle que :

$$\lim_{a\to 0} \mu_k(0) = \lim_{a\to 0} \mu'_k(a) = E_k$$

III - <u>L'INVARIANCE ADIABATIQUE DES ETATS PERMANENTS</u> [14 b, 14 c].

III.1. <u>Remarques préliminaires.</u>

a) Observons d'abord ceci. Nous savons que pour a = cte, on passe de l'équation (I,1) à l'équation réduite (I,6) par la transformation unitaire $T(a,t)$. Donc, entre l'opérateur d'évolution $U(a, t, t_0)$ de (I,1) et l'opérateur d'évolution de (I,6) que nous désignerons par $V(a, t, t_0)$, existe la relation :

$$(\text{III},1) \qquad U(a, t, t_0) = T(a, t)\ V(a, t, t_0)\ T^{-1}(a, t_0).$$

Or, dans (I,6), R(a) est hermitien constant. Donc $V(a, t, t_0)$ s'écrit :

$$(\text{III},2) \qquad V(a, t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar} R(a)(t - t_0)};$$

on voit qu'en introduisant cette formule dans (III,1), on retrouve évidemment la décomposition de Floquet (I,2) : cette interprétation de (I,2) nous sera utile un peu plus loin.

b) Remarquons ensuite que d'après (I,14) nous avons la relation de commutation :

$$(\text{III},3) \qquad \{R(a), \pi_m(a)\} = 0$$

et donc d'après (I,16) :

$$(\text{III},4) \qquad \{\mathcal{R}(a, t), P_m(a, t)\} = 0$$

où P_m est le projecteur associé à la valeur propre $\mu_m(a)$ dans la décomposition spectrale de $\mathcal{R}(a, t)$. Dérivons maintenant (I,16) par rapport au temps. Nous obtiendrons :

$$(\text{III},5) \qquad i\hbar \frac{\partial P_m}{\partial t}(a,\, t) = i\hbar \left[\frac{\partial T}{\partial t}(a,\, t)\, T^{-1}(a,t),\quad P_m(a,\, t)\right]$$

d'où, à l'aide de la relation (I,11) :

$$(\text{III},6) \qquad i\hbar \frac{\partial P_m}{\partial t}(a,\, t) = \{H(a,\, t),\, P_m(a,\, t)\} - \{\mathcal{R}(a,\, t),\, P_m(a,t)\}$$

Donc d'après (III,4) :

$$(\text{III},7) \qquad i\hbar \frac{\partial P_m}{\partial t}(a,\, t) = \{H(a,\, t),\, P_m(a,\, t)\}$$

ce qui veut dire que le projecteur $P_m(a,\, t)$ est une intégrale première du système. Ce résultat peut aussi s'exprimer à l'aide de la relation :

$$(\text{III},8) \qquad P_m(a,\, t)\, U\,(a,\, t,\, t_0) = U(a,\, t,\, t_0)\, P_m(a,\, t_0)$$

qu'on tire directement de (I,2), (I, 16) et (III,4).

Il est important pour la suite d'avoir présente à l'esprit la signification géométrique de cette propriété. Supposons que le système se trouve à l'instant t dans un état permanent défini par un vecteur $|\psi_m(t_0)>$ du sous-espace $L_m(a,\, t_0)$ auquel est associé le projecteur $P_m(a,\, t_0)$. Autrement dit, nous aurons à l'instant t_0 :

$$(\text{III},9) \qquad P_m(a,\, t_0)\, |\psi_m(t_0)> = |\psi_m(t_0)>$$

Alors, à un instant t quelconque où l'état du système est :

$$(\text{III},10) \qquad |\psi_m(t)> = U(a,\, t,\, t_0)\, |\psi_m(t_0)>$$

la relation (III,8) permet d'écrire :

$$(\text{III},11) \qquad P_m(a,t)U(a,t,t_0)|\psi_m(t_0)> = U(a,t,t_0)\, P_m(a,t_0)|\psi_m(t_0)>$$

soit :

$$(\text{III},12) \qquad P_m(a,t)|\psi_m(t)> = |\psi_m(t)>$$

Donc à l'instant t, l'état du système sera représenté par un vecteur $|\psi_m(t)>$ du sous-espace $L_m(a,t)$ associé au projecteur $P_m(a,\, t)$. En résumé, pour a constant,

$$(\text{III},13) \qquad |\psi_m(t_0)> \in L_m(a,t_0) \Rightarrow |\psi_m(t)> \in L_m(a,\, t)$$

et $L_m(a,\, t)$ est donc un sous-espace invariant de l'équation d'ondes (I,1).

Si maintenant a varie avec le temps, on peut encore formellement conserver les opérateurs $T\{a(t),\, t\}$, $R\{a(t)\}$, $P_m\{a(t),\, t\}$ et les espaces $L_m\{a(t),\, t\}$, mais que deviendront les propriétés précédentes ? Tout d'abord, la transformation $T\{a(t),t\}$ ne réduira plus (I,1) à (I,6), l'opérateur d'évolution de (I,6) n'aura plus la forme (III,2) et a fortiori celui de (I,1) ne s'écrira plus sous la forme (III,1).

A cause de cela, (III,8) sera faux, donc $P\{a(t),t\}$ ne sera plus intégrale première de (I,1) et le sous-espace $L_m\{a(t),t\}$ qu'il définit ne sera plus invariant. Mais le théorème adiabatique consistera à affirmer que sous certaines conditions, ces propriétés restent asymptotiquement vraies si a(t) varie infiniment lentement. Ceci veut dire que si l'ensemble des paramètres (globalement désignés par a) est tel que $a = a_0$ = cte quand $t \leqslant t_0$, puis évolue lentement quand $t_0 \leqslant t \leqslant t_1$, après quoi, pour $t \geqslant t_1$, $a = a_1$ = cte, les états permanents qui étaient attachés pour $t \leqslant t_0$ à une valeur propre $\mu_m(a_0)$ de $R(a_0)$ et sous-tendaient un espace $L_m(a_0,\, t)$ se transformeront pour $t \geqslant t_1$ en un nouvel ensemble d'états permanents attachés à la valeur propre $\mu_m(a_1)$ de $R(a_1)$, issue de $\mu_m(a_0)$ par continuité, et ils sous-tendront un sous-espace $L_m(a_1,t)$ transformé de $L_m(a_0,t)$. Nous pouvons exprimer cela très simplement en introduisant un nouveau projecteur $Q_m(t)$ défini par la relation :

$$(\text{III},14) \qquad Q_m(t) = \mathcal{U}(t,\, t_0)^{-1}\, P_m\{a(t),t\}\, \mathcal{U}(t,\, t_0)$$

où $\mathcal{U}(t,\, t_0)$ représentera désormais l'opérateur d'évolution de (I,1) dans le cas général où $a = a(t)$, tandis que $U(a,\, t,\, t_0)$ continuera de désigner l'opérateur de (I,1) pour a fixé. (Bien entendu lorsque $a = a(t)$ la dérivation par rapport au temps dans (I,1) est totale).

Nous savons d'après (III,8) que si $a = a_0$ = cte, on a $Q_m(t) \equiv P_m\{a_0,\, t_0\}$ et le théorème adiabatique signifie donc que si $a = a(t)$:

(III,15) $$||Q_m(t_1) - P_m\{a(t_0),\ t_0\}|| = O(\dot{a})$$

c) Pour établir ce résultat, nous partirons d'une relation dont les conditions de validité doivent être examinés de près car elles ont un sens physique important. Dérivons d'abord (III,14) par rapport au temps :

(III,16)
$$\frac{dQ_m}{dt}(t) = \frac{d\mathcal{U}^{-1}}{dt}(t,t_0)\, P_m\{a(t),t\}\,\mathcal{U}(t,t_0)$$
$$+\mathcal{U}^{-1}(t,t_0)\,\frac{dP_m}{dt}\{a(t),\ t\}\,\mathcal{U}(t,t_0)$$
$$+\mathcal{U}^{-1}(t,t_0)\, P_m\{a(t),\ t\}\,\frac{d\mathcal{U}}{dt}(t,\ t_0)$$

et à l'aide de (I,1), nous aurons :

(III,17)
$$\frac{dQ_m}{dt}(t) = \dot{a}\,\mathcal{U}^{-1}(t,\ t_0)\,\frac{\partial P_m}{\partial a}\{a(t),t\}\,\mathcal{U}(t,t_0)$$
$$+\mathcal{U}^{-1}(t,t_0)\,\frac{\partial P_m}{\partial t}\{a(t),\ t\}\,\mathcal{U}(t,\ t_0)$$
$$+\frac{1}{i\hbar}\mathcal{U}^{-1}(t,t_0)\,\Big(P_m\{a(t),t\}\, H\{a(t),t\}$$
$$- H\{a(t),t\}\, P_m\{a(t),t\}\Big)\,\mathcal{U}(t,t_0)$$

On voit alors que, lorsque a = a(t), si $P_m(a,t)$ est dérivable, nous aurons :

(III,18) $$\frac{dQ_m}{dt}(t) = \dot{a}\,\mathcal{U}^{-1}(t,t_0)\,\frac{\partial P_m}{\partial a}\{a(t),t\}\,\mathcal{U}(t,t_0)$$

et il s'ensuit en raison des conditions initiales :

(III,19)
$$Q_m(t_1) - P_m\{a(t_0),t_0\} =$$
$$\int_{t_0}^{t_1}\dot{a}\,\mathcal{U}^{-1}(\theta,t_0)\,\frac{\partial P_m}{\partial a}\{a(\theta),\theta\}\,\mathcal{U}(\theta,t_0).d\theta$$

c'est cette relation que nous utiliserons plus loin. Or, bien que (III,8) ne soit plus vérifiée et que P_m ne soit plus intégrale première, la relation (III,7) reste en général vraie, à condition bien entendu que $\partial/\partial t$ y désigne la dérivée partielle par rapport à la variable explicite (d/dt désignant la dérivée totale). En effet, (III,7) découle de (III,5) (I,11) et (III,4) et sera donc

vraie si ces trois relations le sont pour toute valeur constante de a prise dans l'intervalle de variation $\{a_0,\ a_1\}$. Or ceci exige seulement que $U(a,t,t_0)$ existe pour a = cte $\in \{a_0,\ a_1\}$. Mais encore faut-il, que nous puissions suivre $P_m(a,t)$ par continuité sur $\{a_0,\ a_1\}$ et même, on l'a vu, il faut que $P_m(a,t)$ soit dérivable en a. Or ceci n'est pas évident et ne constitue pas du tout un simple raffinement analytique.

En effet, regardons a comme un paramètre indépendant du temps et supposons que $U(a,t,t_0)$ soit dérivable en a, ce qui est une condition de régularité physiquement acceptable : elle découlera par exemple de la dérivabilité de H(a,t) dans (I,1) si H est borné [20], ce qui arrivera notamment dans le cas important où H est un opérateur de spin. Or si a = cte, la décomposition (R, T) sera valable et si nous supposons que T(a,0) = I (ce qui, nous le savons, ne diminue pas la généralité) nous aurons :

(III,20) $$U(a,t,0) = T(a,t)\, e^{-\frac{i}{\hbar}R(a)t}$$

et donc grâce à la périodicité de T(a,t) :

(III,21) $$U(a,\ \frac{2\pi}{\omega},\ 0) = e^{-\frac{2i\pi}{\hbar\omega}R(a)}$$

Il s'ensuit qu'on peut trouver un R(a) dérivable en même temps que U et, en vertu de (III,20), T(a,t) sera dérivable lui aussi. Mais un projecteur tel que $\pi_m(a)$ le sera-t-il ? Pour le voir, remarquons que, comme tout opérateur unitaire, U est l'exponentielle imaginaire (donc une fonction analytique) d'un opérateur hermitien. En raison de cela et en vertu des théorèmes classiques sur les perturbations continues des opérateurs linéaires [21] [22], la dérivabilité de $U(a,\ \frac{2\pi}{\omega},\ 0)$ par rapport à a entraîne celle des projecteurs $\pi_k(0)$ de sa décomposition spectrale :

(III,22) $$U(a,\ \frac{2\pi}{\omega},\ 0) = \sum_k e^{-\frac{2i\pi}{h\omega}\mu_k(a)}\,\pi_k(a)$$

à condition que les valeurs propres $e^{-\frac{2i\pi}{h\omega}\mu_k(a)}$ ne se croisent pas quand $a \in \{a_0,\ a_1\}$. Autrement dit, un projecteur $\pi_m(a)$ et par là même $P_m(a,t)$, sera dérivable par rapport à $a \in \{a_0,\ a_1\}$ si la valeur propre $\mu_m(a)$ correspondante de R(a) satisfait à la condition :

$$\text{(III,23)} \qquad \mu_m(a) - \mu_\ell(a) \neq n\hbar\omega; \quad \ell, n \in \mathbb{N}, \; a \in \{a_0, a_1\}$$

et on voit que contrairement au cas conservatif, les croisements de niveaux seront ici à $n\hbar\omega$ près, ainsi qu'on l'a vu sur le problème de la dégénérescence.

Mais supposons maintenant qu'il existe ℓ, n et $a' \in \{a_0, a_1\}$ tels que : $\mu_m(a') - \mu_\ell(a') = n\hbar\omega$. Nous aurons donc :

$$\text{(III,24)} \qquad \begin{aligned} U(a, \frac{2\pi}{\omega}, 0) &= e^{-\frac{2i\pi}{\hbar\omega}\mu_m(a')} \pi_m(a') + e^{-\frac{2i\pi}{\hbar\omega}(\mu_m(a') - n\hbar\omega)} \pi_\ell(a') + \sum_{k \neq \ell, m} e^{-\frac{2i\pi}{\hbar\omega}\mu_k(a')} \pi_k(a') \\ &= e^{-\frac{2i\pi}{\hbar\omega}\mu_m(a')} \{\pi_m(a') + \pi_\ell(a')\} + \sum_{k \neq \ell, m} e^{-\frac{2i\pi}{\hbar\omega}\mu_k(a')} \pi_k(a') \end{aligned}$$

et il pourra arriver dans ce cas que U(a) soit dérivable mais que $\pi_m(a')$ et $\pi_\ell(a')$ soient tous deux discontinus en a = a'. On le voit sur un exemple tel que celui-ci :

$$\text{(III,24')} \qquad a \leq 0; \; U(a) = e^{ia^2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\text{(III,24'')} \qquad a \geq 0; \; U(a) = e^{ia^2} \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}$$

où U(a) est dérivable en a = 0, tandis que la famille spectrale subit une discontinuité parce que le spectre dégénère.

Il s'ensuit donc que nous ne pourrons en général écrire la formule (III,19) et démontrer le théorème adiabatique que si la condition (III,23) est satisfaite. Cependant, il peut arriver que (III,23) soit violée et que les $\pi_k(a)$ soient quand même dérivables : on le voit par exemple dans le cas simple où U(a) garderait une forme telle que (III,24') $\forall$ a. Alors (III,19) resterait exact et nous verrons plus loin que le théorème adiabatique pourrait être exact lui aussi, mais il perdrait toute signification physique : en effet, pendant un croisement de niveaux n'importe quelle perturbation supplémentaire, si petite soit-elle, qu'on aurait omise dans l'hamiltonien, provoquerait un mélange d'états qui détruirait l'invariance adiabatique et celle-ci ne pourrait donc être assurée que sous l'hypothèse dépourvue de sens d'un hamiltonien "rigoureux".

Donc finalement, la condition (III,23) est nécessaire et il s'ensuit que seuls les sous-espaces principaux pourront être invariants adiabatiques et encore faudra-t-il qu'ils restent principaux durant toute l'évolution de a(t).

Ceci nous montre la signification physique de la classe P des représentations principales : c'est elle qui définit la partition de l'ensemble des états permanents en sous-espaces $L_m(a,t)$ invariants adiabatiques et qui définit donc le mélange d'états le plus probable (c'est-à-dire d'entropie maximale) pour une assemblée d'un grand nombre de systèmes identiques ([14]); quant à la condition (III,23), elle signifie que la dégénérescence du niveau d'énergie réduite $\mu_m(a)$ associé à $L_m(a,t)$ n'augmente pas et cette condition est facile à comprendre puisque nous savons ([6]) que l'entropie augmente avec la dégénérescence. Mais dire que la dégénérescense n'augmente pas revient à dire en fait que la symétrie du système n'augmente pas. On sait par exemple que si un ensemble de spins se trouve dans un champ magnétique et que celui-ci tourne lentement, la transformation est isentropique, alors qu'on augmenterait l'entropie si on commençait par faire décroître (même lentement) le champ jusqu'à zéro pour le faire croître ensuite dans une nouvelle direction : l'accroissement d'entropie apparait à l'instant où le champ s'annule, ce qui augmente la dégénérescense du sytème grâce à l'apparition d'une isotropie de l'espace qui, précisément, était rompue par la présence du champ.

d) Une dernière remarque: Il pourra se faire que la variation a(t) de l'ensemble des paramètres du système comporte une lente modulation de la fréquence $\omega = \omega(a(t))$ du champ perturbateur qui figure dans l'hamiltonien $H_1(t)$ de (I,1); mais comme $\dot{a}(t)$ est petit, nous supposerons que la phase $\omega(a)t$ reste monotone :

$$\text{(III,25)} \qquad \omega(a) + \dot{a}\frac{d\omega}{da}t > 0$$

Alors nous pourrons introduire une pulsation constante ω' et un temps modulé t' tels que :

$$\text{(III,26)} \qquad \omega(a)t = \omega't'$$

Ce changement de variable sera inversible et (I,1) s'écrira donc avec le nouveau temps t' :

$$(\text{III},27) \qquad i\hbar \frac{\partial|\psi(t')>}{\partial t'} = \frac{\omega'}{\left(\omega(a) + \dot{a}t\frac{d\omega}{da}\right)_{t=t(t')}} \left(H_0 + H_1(t)\right)|\psi(t')>$$

Sous cette nouvelle forme, la perturbation H_1 est à pulsation constante : certes il s'introduit par contre un paramètre d'amplitude lentement variable, mais nous pourrons l'inclure dans le symbole général a(t) avec les autres paramètres. Pour cette raison, nous supposerons désormais que dans l'hamiltonien $H\left(a(t),t\right)$, la pulsation ω (donc la période de la perturbation) reste fixe et cela sans diminuer la généralité de la démonstration : sinon, il y aurait des difficultés à concilier l'écriture correcte des formules telles que (III,7) et (III,19).

III.2. Le théorème adiabatique.

Il nous reste à démontrer la relation (III,15), et pour cela nous devons borner l'intégrale (III,19). Pour simplifier l'exposé, nous ne donnerons ici que les grandes lignes de la démonstration et nous ne tiendrons compte que du spectre discret : la présence du spectre continu complique mais ne change pas fondamentalement le raisonnement ([14]); soulignons que, bien entendu, seuls les états liés, donc ceux qui se rattachent au spectre discret sont invariants adiabatiques.

Outre la condition fondamentale (III,23) nous poserons encore des conditions sur la régularité de a(t) et $U(a, t, t_0)$:

i) a(t) parcourt l'intervalle fini $\left[a_0, a_1\right]$ de manière telle que $\ddot{a} = O(\dot{a}^2)$ et que $\dot{a}(t)$ ait une variation totale bornée sur l'intervalle de temps $\left[t_0, t_1\right]$ pendant lequel il parcourt $\left[a_0, a_1\right]$.

ii) Les projecteurs $\pi_m(a)$ et les "coefficients" $T_n(a)$ du développement de Fourier :

$$(\text{III},28) \qquad T(a, t) = \sum_k T_n(a)e^{in\omega t}$$

ont des dérivées premières et secondes par rapport à a bornées.

Considérons maintenant l'opérateur :

$$(\text{III},29) \qquad \sum_k \pi_k(a)\, e^{-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} \mu_k(a).d\theta}$$

qui n'est autre, pour a = cte, que l'opérateur d'évolution (III,2) et appliquons lui le changement de représentation T(a,t). Nous obtenons :

$$(\text{III},30) \qquad W(a, t, t_0) = \left[\sum_k T(a,t)\pi_k(a)T^{-1}(a,t)e^{-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}\mu_k(a).d\theta}\right] \star T(a,t)T^{-1}(a,t_0)$$

soit encore :

$$(\text{III},31) \qquad W(a,t,t_0) = \left[\sum_k P_k(a,t)e^{-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}\mu_k(a).d\theta}\right]T(a,t).T^{-1}(a,t_0)$$

Considérons ensuite le nouveau changement de représentation :

$$(\text{III},32) \qquad \mathcal{U}(t, t_0) = W(a, t, t_0)\, Z\, (a, t, t_0)$$

Si a = cte, $Z \equiv 1$, et $W(a, t, t_0)$ n'est autre que l'opérateur d'évolution U de l'équation (I,1); si a = a(t), $Z(a, t, t_0)$ est l'opérateur d'évolution de l'équation :

$$(\text{III},33) \qquad \frac{dZ}{dt}(a, t, t_0) = -\, \dot{a}\, W^{-1}(a,t,t_0)\, \frac{\partial W}{\partial a}(a,t,t_0)Z(a,t,t_0);$$

on l'obtient en introduisant (III,31) dans (III,32) et en exprimant que $\mathcal{U}(t,t_0)$ vérifie (0,1).

Nous allons maintenant transformer l'intégrale (III,19), à l'aide de (III,32) et en tenant compte de l'expression (III,31) pour $W(a, t, t_0)$. Le calcul est un peu long mais sans difficulté. Signalons qu'il est commode d'utiliser pour ce calcul la relation suivante entre projecteurs orthogonaux que le lecteur vérifiera facilement :

$$(\text{III},34) \qquad P_k \frac{\partial P_m}{\partial a} P_\ell = (1 - \delta_{k\ell})(P_k \frac{\partial P_m}{\partial a}\delta_{m\ell} + \frac{\partial P_m}{\partial a} P_\ell\, \delta_{mk})$$

On obtient ainsi la formule :

$$Q_m(t_1)-P_m(t_0) = \int_{t_0}^{t_1} \dot{a}\, Z^{-1}(a, \theta, t_0)T(a,t_0)T^{-1}(a,\theta)\left[\sum_{k\neq m} \frac{\partial P_m}{\partial a}(a(\theta),\theta)\right.$$

(III,35) $\longrightarrow$

$$\times P_k(a(\theta),\theta)\, e^{i/\hbar \int_{t_0}^{\theta}(\mu_m(a)-\mu_k(a))d\theta'} + h.c\Big] T(a,\theta)T^{-1}(a,t_0)Z(a,\theta,t_0)d\theta$$

qu'on transforme encore en utilisant la relation (I,16)

$$Q_m(t_1)-P_m(t_0) = \int_{t_0}^{t} \dot{a}\, Z^{-1}(a,\theta,t_0)T(a,t_0)\Big(\sum_{k\neq m}\frac{d\pi_m}{da}\pi_k e^{-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{\theta}(\mu_m(a)-\mu_k(a))d\theta'}\Big)$$

(III,36)
$$\times T^{-1}(a,t_0)Z(a,\theta,t_0)d\theta +$$

$$+ \int_{t_0}^{t_1} \dot{a}\, Z^{-1}(a,\theta,t_0)T(a,t_0)\pi_m\Big(\sum_{\substack{n,n'\\k\neq m}} \frac{dT_n^+}{da} T_{n'}\, \pi_k$$

$$\times e^{i/\hbar \int_{t_0}^{\theta}(\mu_m(a)-\mu_k(a)+(n-n')\hbar\omega)d\theta'}$$

$$\times T^{-1}(a,t_0)Z(a,\theta,t_0)d\theta + h.c$$

et nous tirons de là, en désignant par $|\xi\rangle$ un vecteur normé quelconque :

(III,37) $$\langle\xi|Q_m(t_1) - P_m(t_0)|\xi\rangle = \sum_{k\neq m} I_k + \sum_{\substack{n,n'\\k\neq m}} J_{k,n,n'}$$

avec :

$$I_k = \int_{t_0}^{t} f_k\, e^{i/\hbar \int_{t_0}^{\theta}(\mu_m(a)-\mu_k(a))d\theta'} d\theta$$

$$J_{k,n,n'} = \int_{t_0}^{t_1} g_{k,n,n'}\, e^{i/\hbar\int_{t_0}^{\theta}(\mu_m(a)-\mu_k(a)+(n-n')\hbar\omega)\,d\theta'} d\theta$$

(III,38)

$$f_k = \dot{a}\langle\xi|Z^{-1}\, T\, \frac{d\pi_m}{da}\, \pi_k\, T^{-1}\, Z|\xi\rangle$$

$$g_{k,n,n'} = \dot{a}\, \langle\xi|Z^{-1}T\, \pi_m \frac{dT_n^+}{da}\, T_{n'}\, \pi_k\, T^{-1}\, Z|\xi\rangle$$

Or d'après les hypothèses i) et ii) faites plus haut, on montre facilement que sur $(t\ ,\ t_0)$, f et g ont leur variation totale bornée par $O(\dot{a})$. En effet, en dérivant et en se servant de (III,33) et de ce que $\ddot{a} = O(\dot{a}^2)$, on trouve que :

(III,39) $$\dot{f}_k = O(\dot{a}^2) \quad , \quad \dot{g}_{k,n,n'} = O(\dot{a}^2)$$

et le résultat s'ensuit aussitôt en tenant compte de ce que a(t) est lui-même à variation bornée sur $(t_0\ ,\ t_1)$. Mais comme d'après (III,38) on a aussi :

(III,40) $$f_k = O(\dot{a})\ ,\quad g_{k,\,n,\,n'} = O(\dot{a}),$$

on en conclut que f et g sont de la forme :

(III,41) $$f = f_1 - f_2\ ,\qquad g = g_1 - g_2$$

où f_1 , f_2 , g_1 , g_2 sont <u>monotones</u> et <u>bornées par</u> $O(\dot{a})$. Alors en introduisant (III,39) dans I_k et $J_{k,\,n,\,n'}$ et en appliquant le second théorème de la moyenne, on trouve, par exemple pour f_1 ou f_2 :

$$\int_{t_0}^{t_1} f_{1,2}\, e^{\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{\theta}(\mu_m(a)-\mu_k(a))\,d\theta'} d\theta$$

$$= f_{1,2}\,(t_0) \int_{t_0}^{t'} e^{\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{\theta}(\mu_m(a)-\mu_k(a))\,d\theta'} d\theta$$

(III,42)

$$+\ f_{12}\,(t_1) \int_{t'}^{t_1} e^{\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{\theta}(\mu_m(a)-\mu_k(a))\,d\theta'} d\theta$$

Mais au second membre de (III,42) les intégrales sont bornées $\forall(t\ ,\ t_0)$ d'après la condition (III,23); donc d'après (III,40) le premier membre est borné par $O(\dot{a})$.

Le même raisonnement vaut pour les fonctions g et on a donc :

(III,43) $$I_k = O(\dot{a}) \quad \text{et} \quad J_{k,\,n,\,n'} = O(\dot{a})$$

Or comme en (III,37) les séries convergent, les équivalences (III,43) entraînent la même équivalence pour $\langle\xi|Q_m(t_1) - P_m(t_0)|\xi\rangle\ \forall|\xi\rangle$ et finalement la relation (III,15) s'ensuit, ce qui établit le théorème adiabatique pour les états permanents d'un système soumis à un champ périodique.

<u>Remarque</u> : dans toutes les démonstrations du théorème adiabatique pour les systèmes conservatifs, on interdit les non-croise-

ments de niveaux (il s'agit alors d'énergie et non d'énergie réduite) pour maintenir bornées des intégrales analogues à I_k. En fait, on voit sur (III,42) que les équivalences (III,43) se maintiennent même en cas de croisement de niveaux (pour nous il s'agira plus généralement de violer la condition (III,23)) pourvu que le croisement ne dure qu'un temps fini. Nous avons vu que la véritable raison d'une interdiction absolue du croisement est d'origine thermodynamique et est plus liée à l'interprétation du théorème qu'au théorème proprement dit.

IV - CONCLUSION.

Le critère d'invariance adiabatique, ainsi que nous l'avons vu, a donc permis de définir un ensembre privilégié de solutions de base pour décrire un système quantique en interaction avec un rayonnement cohérent. Tout état du système irradié est alors une superposition linéaire d'états permanents. On peut donc concevoir ces états comme une généralisation de la notion d'état stationnaire.

D'une manière générale, on peut dire que si un système quelconque se trouve dans un état stationnaire, et si on augmente très lentement à partir d'une valeur nulle, l'amplitude du champ électromagnétique, le système sera porté à un état permanent. Il est donc possible de préparer de tels états. En effet, une expérience a été réalisée au laboratoire de spectroscopie hertzienne de Besançon par J.G. Théobald et ses collaborateurs ([12]). Cette expérience, par un processus analogue au passage adiabatique rapide de Bloch ([10]) a permis de préparer et de maintenir des molécules de Formol dans des états permanents. En outre, il a été possible d'observer des transitions quantiques entre états permanents et de vérifier les prévisions théoriques relatives aux probabilités et fréquences de transitions. Considérons l'expression générale du kième état permanent d'un système quelconque à niveaux non dégénérés :

(IV,1) $$|\psi_k(t)\rangle = T(t)\, e^{-\frac{i}{\hbar}\mu_k t}\, |r_k\rangle \;;$$

si on développe T(t) en série de Fourier, il s'ensuit que :

(IV,2) $$|\psi_k(t)\rangle = \sum_k T_n\, e^{-\frac{i}{h}(\mu_k + n\hbar\omega)t}\, |r_k\rangle \;;$$

les fréquences de transitions entre états permanents, en nombre infini, sont alors donnés par une loi de Ritz qui s'écrit :

(IV,3) $$\Omega_{kn,\,k'm} = |(\mu_k + n\omega) - (\mu_{k'} + m\omega)|$$

c'est l'une de ces fréquences, la plus basse (la fréquence de nutation) qui a été observée dans l'expérience de Besançon.

Pour terminer, attirons l'attention sur un point très important: l'état permanent $|\psi_k(t)\rangle$, ainsi qu'on le voit sur l'expression (IV, (IV,2), n'est pas monochromatique, les fréquences $\mu_k + n\omega$ existent <u>toutes à la fois.</u> Ainsi, des "états" du système irradié qui auraient pour niveaux d'énergie $\mu_k + n\hbar\omega$ ne sont en réalité que les composantes de Fourier de l'état permanent. Ces états ne sont pas solutions de l'équation de Schrödinger et n'ont donc pas d'existence propre, seuls les états permanents en ont une.

BIBLIOGRAPHIE

([1]) J. Andrade e Silva, F. Fer, P. Leruste et G. Lochak, Cahiers Phys. 15, p. 210, 1961 et 16, p. 1, 1962.
G. Lochak, Sur l'hypothèse des quanta et la théorie générale de la stabilité du mouvement (Colloque Beth, Paris, Gauthier-Villars, 1964).

([2]) D. Fargue et F. Fer, Ann. Fondation Louis de Broglie, 1, n° 1, p. 20, 1976.

([3]) F. Fer, L'Irréversibilité, Gauthier-Villars, sous presse.

([4]) Louis de Broglie, La Thermodynamique de la particule isolée, Gauthier-Villars, Paris 1964.

([5]) J. Andrade e Silva, G. Lochak, C.R. Acad. Sc. 254, p. 4260, 1962.
G. Lochak, C.R. Acad. Sc. 254, p. 4436, 1962; 256, p. 3601, 1963.

([6]) G. Lochak, Ann. Fondation Louis de Broglie, 1, n° 2, p. 56, 1976.

([7]) L. Brillouin, les tenseurs en mécanique et en élasticité, Masson, Paris 1960.
A. Sommerfeld, Atombou und spektrallinien, T1, F. Vieweg & Sonn-Braunschweig 1951.
F. Fer, J. Phys. Rad, 23, p. 973, 1962.

([8]) M. Born, V. Fock, Zeitf. Phys. 51, p. 965 (1928).

([9]) G. Lochak, J. Vassalo-Pereira, C.R. Acad. Sc. 282, p. 321, 657,1121 (1976).

([10]) On le voit bien pour le cas conservatif dans le traité de Messiah : Mécanique quantique, Dunod, Paris (1969), et dans le cas non conservatif c'est également cette idée qui est à la base de la théorie du passage adiabatique rapide de Bloch (cf. A.A. Vuylsteke, Elements of maser theory - Van Nostrand - Princeton (1960)).

([11]) A. Alaoui et G. Lochak, C.R. Acad. Sc. 280, p. 589, 1975, 282, p. 1179, 1976.
A. Alaoui, thèse de 3ème cycle, Paris VI.

([12]) D. Guichon, G. Lochak, Mme G. Théobald et J.G. Théobald, C.R. Acad. Sc. 274, p. 935 (1972).

([13]) D. Grichkowsky, Phys. Review 7, N6, 1973, Phys. Review à paraître, 1976.

([14]) G. Lochak, C.R. Acad. Sc. Série B, a) 272, p. 1281, 1971; b) 274, p. 1391, 1972; c) 275, p. 49, 1972; d) 275, p. 903, 1972; e) 276, p. 103, 1973; f) 276, 809, 1973; g) 279, p. 547, 1974.

([15]) R.H. Young et W.J. Deal, Journal of Math. Phys. 11, p. 3298, 1970.

([16]) J. Dieudonné, Calcul infinitésimal, Paris, Hermann, 1968.
E. Coddington et N. Levinson, theory of ordinary differential equation, Mc Graw Hill, N.Y. 1955.

([17]) a) J.H. Shirley, Phys. Rev. 138 B, p. 979, 1965.
b) Ya. B. Zeldovitch JETP, 24, p. 1006, 1967.
c) H. Sambe, Phys. Rev. A, 7, p. 2203, 1973.
d) B. Dion, J.D. Hirschfelder, Advances in Chemical Physics, XXXV, 1976.

([18]) L. Cesari, Assymptotic behavior and stability problems in ordinary differential equations. Springer Berlin, 1959.

([19]) A. Alaoui et G. Lochak, C.R. Acad. Sc. 282, p. 1179, 1976.

([20]) S.G. Krein, les équations différentielles linéaires dans l'espace de Banach, Moscou 1967, (en russe).

([21]) F. Riesz et B. SZ. Nagy, leçons d'analyse fonctionnelle, Paris, Gauthier-Villars, 1972.

([22]) T. Kato, Perturbation théory of linear Operators, Springer N.Y. 1966.