

Perturbations thermiques, fluctuations et approche à l'équilibre

G. MASTROCINQUE

Dipartimento di Fisica dell'Università di Napoli "Federico II"
Scuola Politecnica e delle Scienze di Base - Area di Ingegneria
P.le Tecchio - 80125 Napoli, Italy
email: mastroci@unina.it

ABSTRACT. An improved description of the thermodynamical equilibrium cannot leave out thermal perturbations and, generally speaking, some typical interactions affecting the system. Purposely we reformulate the basic, standard canonical ensemble apparatus for 1D oscillators distributing action quanta instead of energy. In this frame, describing action fluctuations by $\pm h/2$ is also straightforward, and optimal match is found with our previous results. We show equivalence with quantum behaviour as the result of these fluctuations in presence of the modal constraint. The mean action and the Lagrange multiplier agree with an Oudet model and come out here as functions of temperature, quantum energy, quantum entropy. We define the thermodynamic potentials in the action domain and demonstrate a Bose-Einstein-like general distribution form holding for even strongly anharmonic oscillators (at least, with specific heat $c_v > 0$). We extend previous definitions and computing of out-of-equilibrium entropy to the general anharmonic case where the c_v value overcomes the classical estimate in agreement with the quantum model. As stated in previous work already, the thermal equilibrium condition is the equality between the quoted entropy difference across the fluctuation interval and the corresponding thermodynamical step. A simple view about the evolution to thermal equilibrium is given in the same framework.

RÉSUMÉ. En étudiant l'équilibre thermodynamique on ne peut pas laisser de côté les perturbations thermiques et, en général, des interactions typiques du système. Nous réexaminons alors l'appareil ordinaire de l'ensemble canonique pour les oscillateurs à une seule dimension, en distribuant quanta d'action au lieu de l'énergie. Dans ce cadre, décrire les fluctuations d'action de $\pm h/2$ est aussi très directe, et résulte en très bon accord avec des résultats précédents. Nous montrons l'équivalence avec le comportement quantique comme résultat de ces fluctuations en présence de la contrainte modale. L'action moyenne et le multiplicateur de Lagrange s'accordent à un modèle de Oudet et se trouvent ici

en fonction de la température, énergie et entropie quantique. Nous définissons les potentiels thermodynamiques dans le domaine de l'action et démontrons une forme générale de distribution, de type Bose-Einstein, la validant pour des oscillations même fortement anharmoniques (si la chaleur spécifique $c_v > 0$). On étend des précédents définitions et calculs de l'entropie hors d'équilibre au cas anharmonique général où la chaleur spécifique dépasse l'estime classique en accord avec le modèle quantique. Comme énoncé dans des travaux précédents, la condition d'équilibre est l'égalité entre la dite différence d'entropie évaluée aux extrêmes de l'intervalle de fluctuation et son équivalent thermodynamique. Nous donnons une perspective simple sur l'évolution à l'équilibre, comme elle résulte du cadre exposé.

PACS. 03.65.Ta - Foundations of Quantum Mechanics

PACS. 05.70.Ln - Nonequilibrium thermodynamics

1 Introduction

Nous suivons l'idée que les oscillations dans le domaine quantique peuvent se décrire aussi en partant d'un modèle classique, auquel s'ajoute (principalement) une fluctuation de l'action de $\pm h/2$: c'est à dire, un quantum d'action constamment flottant entre l'oscillateur matériel et le (ainsi dit) "vide quantique".

Le vide quantique peut être considéré l'acteur physique sous-tendant les incertitudes d' Heisenberg dans un certaine interprétation de la mécanique quantique - théories du genre appelé réaliste sont désormais assez diffusées en différentes formes (p.e. [1 ÷ 14]). Nous interprétons le vide comme une contrainte physique agissant sur la particule classique ; le défi c'est de comprendre les détails de cette interaction de façon à pouvoir "regarder" au delà du principe d'indétermination. Nous avons déjà donné un modèle de l'oscillation soumise à cette contrainte, en [15 ÷ 17]⁽¹⁾. Nombreux sont les ingrédients (en particulier l'effet de masse) concourant à ce modèle ; mais tout en restant lié à celui-ci, l'article présent ne va traiter que certains éléments plus généraux de thermodynamique. On peut alors se limiter ici à considérer le rôle du vide réduit à l'effet simple rappelé dessus : c'est-à-dire, comme support à la fluctuation de l'oscillateur classique par émission/absorption cyclique d'un quantum d'action

¹Une *errata corrigé* concernant les Tables numériques 2 et 4 publiés en [16] se trouve à l'adresse http://www.fedoa.unina.it/9058/1/Comments_on...pdf, ref.[17].

h. Comme perception générale en effet, il nous semble bien suggestif d'essayer de faire remonter les incertitudes d'Heisenberg à une interaction typique, se constituant premièrement du quantum d'action de Planck additionné au système classique.

2 Distribuer l'action au lieu de l'énergie

Nous considérons d'abord une distribution de Planck ou Bose-Einstein pour un mode de vibration de fréquence $\nu = \omega/2\pi$:

$$\Psi_i(T) = -\ln Z_i = -\ln \sum_{n=1}^{\infty} \text{Exp}\left[-(n-1) \frac{\hbar\omega}{k_B T}\right] \quad (1)$$

$$U_i(T) = -k_B T^2 \frac{\partial \Psi_i(T)}{\partial T} = \frac{\hbar\omega}{\text{Exp}\left[\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right] - 1} \quad (2)$$

Ici $T \Psi_i(T)$ est le potentiel thermodynamique et $U_i(T)$ l'énergie thermodynamique de l'oscillateur à température T ; le point zero est exclu de ce calcul.

Il est simple d'envisager les quantités correspondantes dans le domaine de l'action, soit par définition

$$\mu^* = \frac{\nu}{k_B T} \quad (3)$$

$$\Psi_{A_i}(\mu^*) = -\ln Z_{A_i} = -\ln \sum_{n=1}^{\infty} \text{Exp}\left[-(n-1) \mu^* h\right] \quad (4)$$

$$A_i(\mu^*) = \frac{\partial(\Psi_{A_i}(\mu^*))}{\partial \mu^*} = \frac{h}{\text{Exp}[\mu^* h] - 1} \quad (5)$$

$A_i(\mu^*)$ est alors la valeur de "l'action thermodynamique" correspondant au potentiel $\Psi_{A_i}(\mu^*)/\mu^*$, et μ^* prend le rôle du multiplicateur de Lagrange correspondant à la distribution de quanta d'action h dans ce potentiel.

Si l'on part formellement de l'équation (4), on peut calculer évidemment $U_i(T)$ par la (5) si μ^* est défini comme en (3) et la fréquence modale ν est connue, c'est à dire si l'action $A_i(\mu^*)$ est posée égale à

$$A_i(\mu^*) \equiv A_i(T) = \frac{2\pi}{\omega} U_i(T) \quad (6)$$

Nous nous ferons aussi guider par l'idée que les distributions d'action comme (4) et ses partenaires (7), (8) plus loin, ainsi que leur précurseur de forme classique (30), sont "universelles" : au sens qu'en partant d'elles il est possible de décrire les propriétés thermodynamiques connues des oscillateurs, même s'ils sont anharmoniques, par le moyen de simples positions. Nous limiterons toutefois nos démonstrations au cas des oscillateurs à une seule dimension, se mouvant dans un espace fermé avec une chaleur spécifique positive. Dépasser ces limites ou alors généraliser aux distributions de type Fermi demande d'autres élaborations au delà du contexte présent.

A notre but, il faut étendre les équations (3) et (6) au cas plus général mais la section suivante est dédiée d'abord à résumer les propriétés valables pour le cas simple de l'oscillateur harmonique.

3 Oscillation harmonique

La théorie quantique calcule la somme sur les états d'énergie comme requis par l'équation d'onde de l'oscillateur harmonique :

$$Z_{qm} = \sum_{n=1}^{\infty} \text{Exp}\left[-\left(n - \frac{1}{2}\right) \frac{\hbar\omega}{k_B T}\right] \quad (7)$$

Nous considérons ici par contre un modèle particulier à nos buts, prenant au départ les potentiels Planckiens (4), (8). En effet si l'on ajoute, par "perturbation venant du vide", un quantum d'action de plus dans l'équation (4), on doit considérer aussi le potentiel

$$\Psi_{A_f}(\mu^*) = -\ln Z_{A_f} = -\ln \sum_{n=1}^{\infty} \text{Exp}[-n\mu^* \hbar] \quad (8)$$

d'où on trouve

$$A_f(\mu^*) = \frac{\partial \Psi_{A_f}(\mu^*)}{\partial \mu^*} = \frac{\hbar}{\text{Exp}[\mu^* \hbar] - 1} + \hbar = \frac{2\pi}{\omega} U_f(T) \quad (9)$$

évidemment étant

$$U_f(T) = U_i(T) + \hbar\omega \quad (10)$$

En moyenne temporelle, l'état de l'oscillateur flottant entre les potentiels (4) et (8) peut se décrire alors simplement par

$$\Psi_{\bar{A}}(\mu^*) = \frac{\Psi_{A_i}(\mu^*) + \Psi_{A_f}(\mu^*)}{2} = -\ln \sqrt{Z_{A_i} Z_{A_f}} \quad (11)$$

Son énergie moyenne sera :

$$\begin{aligned}\bar{U} &= \frac{U_i(T) + U_f(T)}{2} = \frac{[A_i(\mu^*) + A_f(\mu^*)]\omega}{4\pi} = \\ &= \frac{\hbar\omega}{\text{Exp}\left[\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right] - 1} + \frac{\hbar\omega}{2} = U_{qm}(T)\end{aligned}\quad (12)$$

Elle est égale donc à l'énergie quantique U_{qm} , y compris l'énergie de point zero. Cette dernière peut alors s'interpréter comme la valeur moyenne du quantum de fluctuation résidu à température zero ⁽²⁾. Ce modèle simple décrit l'oscillateur comme un "flip-flop" se balançant entre deux états qui diffèrent pour un quantum h .

Les potentiels de Planck relèvent de la structure mécanique des niveaux ; mais restant ici sur un plan thermodynamique, l'équation (12) peut se faire descendre aussi du modèle suivant, qui laisse de côté les sommes (4), (8) et procède d'un spectre continu. Nous montrerons cela dans le domaine de l'énergie d'abord, et ensuite dans celui de l'action.

3.1 Fluctuations dans le domaine de l'énergie

Dans le potentiel classique de l'oscillateur harmonique, soit Θ la température "dynamique", c'est à dire une quantité flottante par hypothèse, tout comme l'énergie thermodynamique U_c . On a alors, \tilde{C} étant une constante :

$$\tilde{\Psi}_c(\Theta) = -\ln \tilde{Z}_c = -\ln \int_0^\infty \tilde{C} \text{Exp}\left[-\frac{E}{k_B \Theta}\right] dE = -\ln \left(\tilde{C} k_B \Theta\right) \quad (13)$$

On fait ici la substitution $k_B \Theta \rightarrow U_c$, et on calcule l'entropie ⁽³⁾ comme

$$S_c(U_c) = \frac{U_c}{\Theta} + \ln \left(\tilde{C} \Theta\right) = 1 + \ln \left(\tilde{C} U_c\right) \quad (14)$$

Ce système classique est en équilibre mais on suppose maintenant de le perturber, le mettant en contact avec le vide : par définition, celui-ci introduit un quantum d'action h obligeant l'oscillateur à une fluctuation de $\pm h/2$ ($\pm \hbar\omega/2$ en énergie).

²Cette interprétation n'est valable que pour l'oscillation harmonique, elle se trouvera mieux précisée pour le cas général (voir eq. (70)).

³Dans cette équation et par la suite, on prendra la constante de Boltzmann k_B comme unitaire.

Nous serons principalement intéressés dans cet article au cas où les fluctuations procèdent sur le "chemin thermodynamique" de l'oscillateur dans son état classique (13). Concrètement, ce seront alors des transformations d'état réversibles sur l'intervalle $U_c \in (U_i(T), U_f(T))$. Mais - dans la mesure où il peut rester possible de décrire l'évolution du système par un potentiel du type (13) (bien que modifié comme p.e. en équation (48) plus loin) il est aussi intéressant de considérer au même temps des fluctuations plus variées où l'oscillateur s'éloigne éventuellement, et à un certain degré, de ses états d'équilibre. Dans ce cas, il procède par un chemin hors d'équilibre où des actions mécaniques particulières doivent être prises en compte. Dans le but de donner une description simple à utiliser sur un plan plus général et notamment d'évolution vers l'équilibre plus loin, nous introduisons ici un indice κ : nous avons appelé cette quantité "constante de thermalisation" déjà en [9]. Ses valeurs appartiennent à l'intervalle $(0, 1)$, une fluctuation étant d'ordre κ selon la proximité à l'état d'équilibre thermique. Un processus mécanique a l'ordre 0, un processus d'équilibre thermodynamique prend l'ordre 1.

On appelle alors en général U_κ l'énergie typique d'un processus de fluctuation et $U_{i\kappa}, U_{f\kappa}$ les extrêmes de l'intervalle de fluctuation. On peut encore écrire, comme déjà en éq. (12) :

$$\bar{U}_\kappa = \frac{U_{i\kappa} + U_{f\kappa}}{2} \quad (15)$$

$$U_{f\kappa} - U_{i\kappa} = \hbar\omega_\kappa \quad (16)$$

Nous définissons les potentiels extrêmes

$$\tilde{\Psi}_{ci\kappa} = -\ln \tilde{Z}_{ci\kappa} = -\ln \left(\tilde{C} U_{i\kappa} \right) \quad (17)$$

$$\tilde{\Psi}_{cf\kappa} = -\ln \tilde{Z}_{cf\kappa} = -\ln \left(\tilde{C} U_{f\kappa} \right) \quad (18)$$

et leur moyenne

$$\bar{\Psi}_\kappa = \frac{\tilde{\Psi}_{ci\kappa} + \tilde{\Psi}_{cf\kappa}}{2} = -\ln \left(\tilde{C} \sqrt{U_{i\kappa} U_{f\kappa}} \right) \quad (19)$$

Revenons maintenant aux fluctuations "à l'équilibre", avec $\kappa = 1$ (pour la simplicité, on trouvera supprimé l'indice dans ce cas). Prenant alors

toutes les variables considérées comme fonctions de T , on trouve comme moyenne

$$\begin{aligned}\bar{U}(T) &= U_i(T) + \frac{\hbar\omega}{2} = -T^2 \frac{\partial \bar{\Psi}(T)}{\partial T} = \\ &= \left(\frac{T^2}{U_i(T)} + \frac{T^2}{U_i(T) + \hbar\omega} \right) \frac{\partial U_i(T)}{2\partial T}\end{aligned}\quad (20)$$

La solution de cette équation est identique à la (12) :

$$U_i(T) + \frac{\hbar\omega}{2} = \frac{\hbar\omega}{\text{Exp}[\frac{\hbar\omega}{T}] - 1} + \frac{\hbar\omega}{2} = U_{qm}\quad (21)$$

L'entropie moyenne de l'oscillateur dans l'intervalle $U_f(T) - U_i(T)$ s'écrira

$$\langle S_c(U_c) \rangle = \frac{1}{U_f(T) - U_i(T)} \int_{U_i(T)}^{U_f(T)} S_c(U_c) dU_c = \quad (22)$$

$$= \frac{U_f(T) \ln \frac{U_f(T)}{\hbar\omega} - U_i(T) \ln \frac{U_i(T)}{\hbar\omega}}{U_f(T) - U_i(T)} \quad (23)$$

On a pris la constante \tilde{C} égale à $1/\hbar\omega$ pour tenir compte de la loi de Nernst, puisque $U_i(T) \rightarrow 0$ à température zero. En utilisant la (21), on vérifie aisément que cette entropie moyenne est égale à la valeur quantique $S_{qm}(T)$:

$$\langle S_c(U_c) \rangle = S_{qm}(T) = \int_{\hbar\omega/2}^{U_{qm}(T)} \frac{dU_{qm}}{T} \quad (24)$$

De plus, on vérifie aussi facilement que

$$S_{qm}(T) = \frac{U_{qm}(T)}{T} + \ln Z_{qm} = \frac{U_i(T) + U_f(T)}{2T} + \ln \frac{\sqrt{U_i(T)U_f(T)}}{\hbar\omega} \quad (25)$$

On reconnaît alors entre autre, que le potentiel thermodynamique quantique $\ln Z_{qm}$ coïncide avec la moyenne arithmétique des potentiels extrêmes caractérisant la fluctuation, $\ln U_i/\hbar\omega$ et $\ln U_f/\hbar\omega$ [18]. Tout cela indique qu'on peut décrire le système quantique par le modèle où l'oscillateur classique résonne avec le vide, se disputant un quantum d'action avec celui-ci.

On a utilisé des moyennes arithmétiques comme en (15) et (19) pour trouver la (21) ; mais on peut montrer en détail que les mêmes résultats s'obtiennent en opérant par des moyennes intégrales sur un intervalle de valeurs continues. Cela s'obtient par des méthodes déjà énoncées en [18], ténant à la théorie des fluctuations. On donnera un exposé plus général de ce sujet dans une section suivante, mais nous le résumons ici pour le cas simple de l'oscillation harmonique. On considère d'abord l'expression typique d'une probabilité de fluctuation sur un intervalle $\hbar\omega_\kappa$:

$$P_\kappa \approx \text{Exp}[-\Delta S_\kappa] \approx \text{Exp}[-\omega_\kappa \tau(U_\kappa)] \quad (26)$$

$$\tau(U_\kappa) = \frac{\hbar}{U_\kappa} \quad (27)$$

Dans ces équations, ΔS_κ est une expression simple de l'entropie hors d'équilibre introduite par une perturbation de durée τ se couplant à un mode de pulsation ω_κ , l'énergie typique nommée U_κ . L'interaction avec le vide portant un quantum d'action, l'incertitude sur U_κ est égale à $\hbar\omega_\kappa$; en imposant le bilan détaillé sur la (26) selon la règle en [19,20], nous obtenons une meilleure valeur de ΔS_κ :

$$P_{i_f\kappa} \approx \text{Exp}[-\Delta S_\kappa] = \text{Exp}\left[-\frac{1}{\hbar} \int_{U_{i\kappa}}^{U_{f\kappa}} \tau(U_\kappa) dU_\kappa\right] = \frac{U_{i\kappa}}{U_{f\kappa}} \quad (28)$$

A l'équilibre thermique, ΔS_κ se posera égale par principe ⁽⁴⁾ à sa correspondante thermodynamique $\Delta S_1 \equiv \Delta S = \hbar\omega/T$ si bien que

$$\frac{U_{i\kappa}}{U_{f\kappa}} \Big|_{\kappa \rightarrow 1} \rightarrow \frac{U_i(T)}{U_i(T) + \hbar\omega} = \text{Exp}\left[-\frac{\hbar\omega}{T}\right] \quad (29)$$

et l'expression (2) en résulte également.

La moyenne intégrale de U_c sur l'intervalle de fluctuation est d'autre part elle même égale à $[U_i(T) + U_f(T)]/2$ c'est-à-dire à (12) ; d'autre part, un modèle de fluctuation plus détaillé (on peut se référer à ([18], eqs. (104)÷(127)) pour une discussion plus complète) donne le même résultat.

⁴Résumons ici cette propriété, que l'on trouve en [18], comme suit : l'équilibre est rejoint lorsque l'entropie liée à un transfert d'énergie ΔE (on entend : *induit* par l'interaction dominante) est égale à l'entropie de fluctuation en ΔE évaluée à l'équilibre. Une meilleure élaboration est donnée plus loin dans la section "Approche à l'équilibre".

En résumant les résultats dans la section présente, on peut dire qu'un modèle de fluctuation induite sur l'oscillateur classique par l'action du vide, élaboré sur un intervalle de valeurs continues (U_i, U_f) , donne le même résultat que la somme quantique. On a ici l'indication que les niveaux mécaniques d'énergie peuvent s'interpréter aussi comme les moyennes des énergies de fluctuation.

Comme déjà dit un tel modèle d'oscillateur, le cas anharmonique inclus, se trouve développé en [15 ÷ 17] où ses propriétés mécaniques ont été mises en évidence également.

On doit noter encore que les mêmes résultats s'obtiennent dans le domaine de l'action classique, en opérant comme suit.

3.2 Fluctuations dans le domaine de l'action

On part du précurseur classique de (4) dans le spectre continu, soit

$$\Psi_{A_c}(\mu) = -\ln Z_{A_c} = -\ln \int_0^\infty \hat{C}Exp[-A\mu]dA = -\ln \left(\hat{C}/\mu \right) \quad (30)$$

\hat{C} est une constante et μ est un multiplicateur sujet à fluctuation, alors que son correspondant μ^* doit s'entendre fixé. On calcule maintenant dans ce domaine les équations correspondantes à (15)÷(25) déjà vues pour l'oscillateur harmonique ; elles sont maintenant simples mais on les donne ici explicitement parce que notre thèse c'est qu'il s'agit des équations générales, desquelles descendent les propriétés valables non seulement pour l'oscillation harmonique, mais pour un oscillateur quelconque. En effet, comme on va le montrer plus loin, pour traiter le cas général on prendra toujours les mêmes équations de base ; seuls les paramètres du genre (3) et (6) seront calculés différemment selon le cas.

Il n'est pas nécessaire d'afficher toujours nos variables par l'indice κ , on peut généralement le supprimer par simplicité et il reste entendu qu'on va le récupérer lorsqu'on veut mettre en évidence les expressions comprenant explicitement des valeurs $\kappa \neq 1$.

On trouve de l'éq. (30), posant $\mu = 1/A_c$ où A_c est une action classique, et $\hat{C} = 1/h$:

$$\Psi_{A_c}(\mu) = -\ln Z_{A_c} = -\ln \frac{A_c}{h} \quad (31)$$

A_c flottant de $\pm h/2$ et donc variant de A_i à $A_f = A_i + h$, on cherchera les moyennes comme déjà montré :

$$\Psi_{A_i} = -\ln Z_{A_i} = -\ln \frac{A_i}{h} \quad (32)$$

$$\Psi_{A_f} = -\ln Z_{A_f} = -\ln \frac{A_f}{h} \quad (33)$$

$$\Psi_{\bar{A}_c} = \frac{\Psi_{A_i} + \Psi_{A_f}}{2} = -\ln \frac{\sqrt{A_i A_f}}{h} \quad (34)$$

On considère maintenant ces variables comme fonctions du multiplicateur μ^* et on trouve

$$\bar{A}_c(\mu^*) = \frac{A_i(\mu^*) + A_f(\mu^*)}{2} = \frac{\partial \Psi_{\bar{A}_c}(\mu^*)}{\partial \mu^*} = -\frac{\partial \ln \sqrt{A_i(\mu^*) A_f(\mu^*)}}{\partial \mu^*} \quad (35)$$

La solution de ces équations est

$$\bar{A}_c(\mu^*) = A_i(\mu^*) + \frac{h}{2} = \frac{h}{\text{Exp}(h\mu^*) - 1} + \frac{h}{2} \quad (36)$$

On peut aussi définir une fonction d'entropie dans ce domaine d'action, en écrivant

$$\begin{aligned} S_A(\mu^*) &= \mu^* \bar{A}_c + \ln \frac{\sqrt{A_i A_f}}{h} = \\ &= \frac{1}{h} \int_{A_i}^{A_f} \left(1 + \ln \frac{A}{h}\right) dA = \frac{A_f}{h} \ln \frac{A_f}{h} - \frac{A_i}{h} \ln \frac{A_i}{h} \end{aligned} \quad (37)$$

Pour compléter le calcul d'oscillateur harmonique, il ne faut qu'avoir recours maintenant, en (36) et (37), aux relations générales

$$\mu^* \rightarrow \frac{\omega}{2\pi T} \quad (38)$$

$$A \rightarrow 2\pi \frac{U}{\omega} \quad (39)$$

La dernière portant sur moyenne et indices (i et f) variés, on retrouve les équations de (15) à (25). Les équations (26) à (29) pourraient aussi se réécrire en utilisant les variables d'action, mais cela est très simple et du reste, pas nécessaire pour la suite de l'article.

En suivant cette méthode, nous nous proposons de montrer que le même cadre théorique s'applique aux oscillations anharmoniques, par des extensions assez directes ; et de donner un modèle simple de l'approche à l'équilibre, si le point de départ n'en est pas trop loin, en exploitant les propriétés trouvées dans ce contexte.

4 Oscillations anharmoniques

4.1 Perturbations thermiques, fluctuations et mécanique quantique

Les fluctuations réversibles du système classique semblent donc bien s'équilibrer avec le quantum d'action postulé par la mécanique quantique. Sur un plan général ou historique, à partir du théorème H jusqu'aux théories modernes des processus hors d'équilibre, on a enregistré des efforts extraordinaires visant à raccorder l'état d'équilibre thermodynamique avec perturbations et fluctuations variées. Seuls des aspects plus particuliers pouvant nous concerner ici, on ne fait que le peu de remarques suivantes. Les fluctuations thermiques apparaissant dans l'appareil ordinaire de la distribution plus probable, où l'ambiance thermodynamique n'intervient finalement que par les facteurs de Boltzmann connus, sont généralement considérées négligeables [21, 22]. Au delà de l'importance reconnue que toute espèce de fluctuations prend auprès des transitions de phase [23], certains effets qu'on considèrerait négligeables auparavant n'ont été étudiés que récemment [24 ÷ 27] - surtout à l'égard de petits systèmes [28 ÷ 30] ou de quelques propriétés magnétiques [31, 32]. Concernant le modèle primaire d'un solide, X. Oudet a montré [33, 34] qu'on peut donner une interprétation dynamique de la distribution d'énergie Boltzmannienne classique, tenant compte des perturbations thermiques (notamment liées à la radiation électromagnétique). Il est intéressant d'en considérer la technique, selon laquelle certaines quantités sensibles ne doivent pas être calculées en fonction de l'énergie thermodynamique U_c mais en fonction d'une énergie, généralement pas trop loin de celle-ci, appelée $M(U_c)$. Cette dernière tient compte du maximum d'efficacité dans les échanges sur les différents niveaux sujets à des perturbations. Par un tel modèle, cet auteur donne une forme particulière de distribution de l'énergie, assez générale et rappelant une distribution de Fermi-Dirac. Il en montre l'utilité dans des différents cas [35 ÷ 37], en donnant entre autre un calcul plus précis de la constante de Stefan Boltzmann. Il est intéressant de remarquer ici que l'erreur relative du résultat par rapport à la valeur expérimentale de cette constante est

très proche de la constante de structure fine. Tout cela semble bien nous indiquer qu'on peut profitablement utiliser la même méthode pour tenir compte d'autres perturbations éventuelles.

A ce sujet, nous nous limitons à étudier les cas où la distribution finale reste du type Bose-Einstein, parce que nous considérons simplement la thermodynamique interne d'un gaz d'oscillateurs, et pas une collection d'atomes en interaction forte comme dans le solide (en plus avec radiation). Mais nous allons introduire dans ce travail l'énergie efficace M étudiant en particulier le cas anharmonique. Pour l'oscillateur harmonique, nous resterons sur le modèle montré avant, où M s'entend coïncidant avec U_c (en effet la période d'une oscillation harmonique est indépendante de l'énergie et ne ressent pas des impulsions de vitesse dues à des perturbations rapides ⁽⁵⁾).

Nous définirons M à partir de ce qu'on trouve en [34] mais généralisant à notre but ; en plus dans cet article, il s'agira d'une quantité flottante, suivant l'évolution de U_c . Nous resterons pour le moment dans le domaine de l'énergie, et considérons d'abord ce qui suit.

Une interprétation dynamique de l'état d'équilibre peut se donner à partir de l'équation (26) déjà citée ; à l'origine, celle-ci prend de la mécanique, en utilisant la forme générale du moment transféré vers un mode de pulsation ω_κ , et calculée au premier ordre de perturbation. Par exemple, déjà une expression (semi)classique, par la méthode de Laplace, donne

$$P_{if\kappa} = \frac{\left| \int_{-\infty}^{\infty} F_{if\kappa}(t) \text{Exp}[-i\omega_\kappa t] dt \right|^2}{2m\hbar\omega_\kappa} \approx \frac{\mathcal{A}_\kappa}{h} \text{Exp}[-\omega_\kappa \tau_\kappa] \quad (40)$$

$F_{if\kappa}(t)$ est la force de l'interaction, m est la masse impliquée et τ_κ la durée efficace du transfert. Le terme préexponentiel est nommé \mathcal{A}_κ comme une action caractéristique. Lorsque $P_{if\kappa}$ tombe comme ici dans le domaine des fluctuations, on a bien défini τ_κ déjà par la (27), mais on va généraliser et compléter cela de suite.

On peut identifier $1/\tau_\kappa$ avec une quantité \tilde{T} déjà introduite en ([20], éqs. (31),(44),(52)) ; soit une température typique caractérisant la perturbation hors d'équilibre. Elle est associée au désordre induit par celle-

⁵Pourvu qu'elles ne soient pas trop fréquentes par rapport à la période même. Voilà une hypothèse de base pour nos calculs. De toute façon : au cas contraire, on risque de ne plus avoir un oscillateur harmonique !

ci :

$$\tilde{T}_\kappa = \frac{dU_\kappa}{dS_\kappa} = \frac{c_v^\kappa(U_\kappa)d\tilde{T}_\kappa}{dS_\kappa} = \frac{\hbar}{\tau_\kappa} \quad (41)$$

On suppose donc qu'il soit possible, dans une certaine mesure, reproduire les relations thermodynamiques connues utilisant des quantités statistiques évaluées hors d'équilibre mais "tenant le rôle" de leurs équivalents canoniques. P.e. nous avons nommé comme une "chaleur spécifique" $c_v^\kappa(U_\kappa)$ la quantité $dU_\kappa/d\tilde{T}_\kappa$ estimée sur un chemin κ . Nous définissons au départ l'énergie typique M_κ comme

$$M_\kappa = \alpha_\kappa \tilde{T}_\kappa \quad (42)$$

Cette définition sera suffisante ici à démontrer nos thèses. On trouvera après une expression du coefficient α_κ , au moins pour $\kappa = 1$. En effet on a affiché toutes les quantités par l'indice κ , parce qu'elles dépendront de la fluctuation particulière mais si l'on ne reste pas trop loin de l'équilibre il sera plus aisé de considérer un modèle simple où κ est proche de l'unité, et la principale variable soumise à fluctuation est la température standard Θ (et avec elle, ses fonctions thermodynamiques). On peut alors écrire :

$$c_v^\kappa(U_\kappa)_{\kappa \rightarrow 1} = c_v(U_c) \quad (43)$$

$$\tilde{T}_1 \equiv \tilde{T} \equiv \Theta = \int \frac{dU_c}{c_v(U_c)} \quad (44)$$

et d'autre part, suivant [34]

$$M_\kappa(\Theta) \equiv M_\kappa(U_c) = U_c - U_{0\kappa} \quad (45)$$

$U_{0\kappa}$ est donc un déplacement typique. Pour κ décidément égal à 1, on obtient plus simplement

$$M_1 \equiv M(U_c) = \alpha_1 \int \frac{dU_c}{c_v(U_c)} = \alpha \frac{U_c - U_0(T)}{\langle c_v(U_c) \rangle} = U_c - U_0(T) \quad (46)$$

On a donc calculé l'intégrale Θ par une approximation de moyenne efficace sur la valeur de $c_v(U_c)$, et le coefficient α en conséquence. On a nommé U_{01} comme $U_0(T)$: l'équation (46) et suivantes, doivent s'interpréter au sens que U_c est la variable soumise à fluctuation alors que T est la température moyenne fixée. La relation entre T et Θ se trouvera éclaircie en équation (67).

Concernant $c_v(U_c)$, cette quantité est évidemment la chaleur spécifique à volume constant de l'oscillateur. Elle doit s'entendre dans son contexte classique de niveaux continus ; mais comme déjà dit, nous admettons qu'elle est soumise à des perturbations, pouvant comprendre des effets thermiques ou généralement dynamiques en dépendance d'actions externes variées. En excluant toute perturbation d'abord (en première approximation donc, ou alors restant à haute température), elle prend évidemment la valeur $c_{vc}(U_c)$ - c'est-à-dire la valeur classique bien connue. Par contre, en présence de perturbations, on doit la calculer en accord avec les effets qu'on veut prendre en compte. A ce but d'autre part, on peut facilement en envisager des expressions - étant celles-ci justement liées à la durée typique τ_κ des perturbations.

Dans cet article, nous tenons particulièrement à considérer la perturbation provenant du nommé vide quantique. Nous viserons ainsi à l'équivalence finale du modèle avec le résultat quantique ; mais les considérations et procédures exposées dans ce travail nous semblent avoir un caractère plutôt général, pouvant se prêter à d'autres applications variées.

Le traitement le plus simple en général est le suivant. La moyenne $\langle c_v(U_c) \rangle$ définie par l'équation (46) va dépendre en principe de U_c mais pour les potentiels ordinaires et perturbations pas trop grandes ne devrait pas s'éloigner trop de la valeur classique ; elle aura alors une variation plutôt faible. Il est donc suffisant d'écrire pour notre modèle présent :

$$\langle c_v(U_c) \rangle = c_v^*(T) \quad (47)$$

$c_v^*(T)$ est enfin invariant par rapport à U_c ; nous garderons cette position si les fluctuations ne sont pas trop loin de l'état d'équilibre.

Les quantités $U_{0\kappa}$ (lorsqu'elles sont positives) nous apparaissent comme des limites inférieures aux valeurs de U_c . Cela tient compte du fait que (dans notre contexte) les probabilités de fluctuation à basse température peuvent s'annuler bien avant que U_c puisse s'annuler elle-même⁽⁶⁾. On peut dire dans ce cas que $U_0(T)$ est la fraction d'énergie thermodynamique qui ne prend pas part aux fluctuations. On trouvera aussi, comme par exemple en [34] (mais là, à plus haute température), le cas où $U_0(T)$ est négatif. Cela signale en général des fluctuations assez efficaces. On a d'ailleurs montré en [16] déjà, qu'on trouve pour l'oscillateur

⁶la durée des perturbations peut tendre à l'infini, voir éq. (57).

harmonique $U_{01} = U_0(T) = 0$; et on peut calculer $U_0(T)$ pour les cas anharmoniques comme montré par la suite.

Ayant pris $c_v^*(T)$ invariant par fluctuation, nous sommes amenés à considérer la somme sur les états classiques dans la forme typique pour les chaleurs spécifiques constantes [38]. Mais on introduit une correction $C(\Theta, T)$, liée à $U_0(T)$ et calculée par la suite. Nous écrivons

$$Z_c = C(\Theta, T) \int_0^\infty E^{c_v^*(T)-1} \text{Exp}\left[-\frac{E}{\Theta}\right] dE = C(\Theta, T) \Gamma(c_v^*(T)) \Theta^{c_v^*(T)} \quad (48)$$

Dans cette équation on posera, avec une constante K :

$$C(\Theta, T) = \frac{[K c_v^*(T)]^{c_v^*(T)} e^{-\frac{U_0(T)}{\Theta}}}{\Gamma(c_v^*(T))} \quad (49)$$

c'est-à-dire, on calcule $C(\Theta, T)$ de façon que

$$U_c = \Theta^2 \frac{d}{d\Theta} \ln Z_c = c_v^*(T) \Theta + U_0(T) = M + U_0(T) \quad (50)$$

comme il faut. On voit alors que l'entropie est simplement

$$S_c(U_c) = c_v^*(T) (1 + \ln [K (U_c - U_0(T))]) = c_v^*(T) (1 + \ln [KM]) \quad (51)$$

On peut étendre facilement l'équation (23) au cas anharmonique en calculant la moyenne de (51) sur l'intervalle de fluctuation. Nous considérons en général l'ordre κ :

$$\begin{aligned} \langle S_\kappa(U_\kappa) \rangle_\kappa &= \frac{1}{U_{f\kappa} - U_{i\kappa}} \int_{U_{i\kappa}}^{U_{f\kappa}} S_\kappa(U_\kappa) dU_\kappa = \\ &= c_v^{*\kappa}(T_\kappa) \ln \frac{K_\kappa (U_{f\kappa} - U_0(T_\kappa)) \frac{U_{f\kappa} - U_0(T_\kappa)}{U_{f\kappa} - U_{i\kappa}}}{(U_{i\kappa} - U_0(T_\kappa)) \frac{U_{i\kappa} - U_0(T_\kappa)}{U_{f\kappa} - U_{i\kappa}}} \end{aligned} \quad (52)$$

Comme déjà dit, la chaleur spécifique moyenne $c_v^*(T)$ est destinée ici à nous renseigner sur l'action du vide : si bien que nous la calculerons par congruence avec la mécanique quantique ⁽⁷⁾.

⁷Bloch [39] and Wigner [40] in 1932 ont initié les calculs perturbatifs du potentiel thermodynamique classique par l'effet des puissances de h . La méthode que nous proposons ici va évidemment dans la même direction de ce type d'études mais au moyen d'expressions fermées, sujettes à congruence.

Nous demandons alors à l'équation (52) de représenter, à l'équilibre thermodynamique, l'entropie quantique de l'oscillateur :

$$\langle S_c(U_c) \rangle_1 = S_{qm}(T) \quad (53)$$

L'expression de $c_v^*(T)$ en est alors tirée (valeur de K par la III^{me} loi) :

$$c_v^*(T) = \frac{S_{qm}(T)}{\ln \left[\frac{(U_f(T) - U_0(T)) \frac{U_f(T) - U_0(T)}{U_f(T) - U_i(T)}}{(U_f(0) - U_i(0))(U_i(T) - U_0(T)) \frac{U_i(T) - U_0(T)}{U_f(T) - U_i(T)}} \right]} \quad (54)$$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} c_v^*(T) = c_{vc}(T) \quad (55)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} c_v^*(T) = \frac{U_f(0) - U_i(0)}{E_2 - E_1} \quad (56)$$

Ici les E_n sont en général les énergies quantiques de l'oscillateur.

On doit maintenant chercher l'expression des énergies extrêmes $U_i(T)$ et $U_f(T)$. Nous réélaburons les équations (41) ÷ (46) ⁽⁸⁾ :

$$\hbar \frac{dS_\kappa}{dU_\kappa} = \tau(U_\kappa) \simeq \frac{c_v^{*\kappa}(T_\kappa) \hbar}{M_\kappa} = \frac{c_v^{*\kappa}(T_\kappa) \hbar}{(U_\kappa - U_{0\kappa})} \quad (57)$$

Nous trouvons ainsi

$$P_{if\kappa} = \text{Exp}[-\Delta S_\kappa] = \left[\frac{U_{f\kappa} - U_{0\kappa}}{U_{i\kappa} - U_{0\kappa}} \right]^{-c_v^{*\kappa}(T_\kappa)} \quad (58)$$

Dans cette expression, nous avons pris l'action disponible à la fluctuation simplement comme

$$\mathcal{A}_\kappa = \hbar \quad (59)$$

L'équation (58) correspond à écrire (utiliser la (16)) :

$$P_{if\kappa} = \text{Exp}[-\omega_\kappa \tau_{if\kappa}] = \text{Exp}\left[-\frac{U_{fk} - U_{ik}}{\hbar} \tau_{if\kappa}\right] \quad (60)$$

où, par la règle de symétrie déjà citée,

⁸On peut envisager des développements intéressants par comparaison de l'eq. (16) donné par Badiali [41] à notre équation (57).

$$\tau_{if\kappa} = \frac{1}{U_{fk} - U_{ik}} \int_{U_{ik}}^{U_{fk}} \tau(U_\kappa) dU_\kappa = \frac{c_v^{*\kappa}(T_\kappa) \hbar}{U_{fk} - U_{ik}} \ln \frac{U_{f\kappa} - U_{0\kappa}}{U_{i\kappa} - U_{0\kappa}} \quad (61)$$

Le principe d'équilibre déjà cité en [18] donne alors

$$\begin{aligned} \text{Exp}\left[\frac{\Delta S_\kappa}{c_v^{*\kappa}(T_\kappa)}\right] &= \left[\frac{U_{f\kappa} - U_{0\kappa}}{U_{i\kappa} - U_{0\kappa}}\right] \rightarrow_{\kappa \rightarrow 1} \\ \rightarrow \text{Exp}\left[\frac{\Delta S_1}{c_v^*(T)}\right] &= \frac{U_f(T) - U_0(T)}{U_i(T) - U_0(T)} = \text{Exp}\left[\frac{U_f(T) - U_i(T)}{c_v^*(T)T}\right] \end{aligned} \quad (62)$$

Maintenant si l'on pose

$$U_f(T) - U_i(T) = \hbar\omega(T) \quad (63)$$

on trouve, à l'équilibre thermodynamique :

$$U_i(T) = \frac{\hbar\omega(T)}{\text{Exp}\left[\frac{\hbar\omega(T)}{c_v^*(T)T}\right] - 1} + U_0(T) \quad (64)$$

$$U_{qm}(T) = \frac{U_i(T) + U_f(T)}{2} = \frac{\hbar\omega(T)}{\text{Exp}\left[\frac{\hbar\omega(T)}{c_v^*(T)T}\right] - 1} + U_0(T) + \frac{\hbar\omega(T)}{2} \quad (65)$$

Telle est donc la forme générale de la distribution d'énergie valable pour le cas anharmonique. Revenant maintenant aux équations (44) et (46), on voit que la manière correcte de calculer la moyenne est sur les quantités inverses

$$\frac{1}{\Theta} \approx \frac{\langle c_v(U_c) \rangle}{U_c - U_0(T)} \rightarrow \frac{c_v^*(T)}{U_c - U_0(T)} \quad (66)$$

$$\left\langle \frac{1}{\Theta} \right\rangle = \frac{c_v^*(T)}{U_f(T) - U_i(T)} \int_{U_i(T)}^{U_f(T)} \frac{dU_c}{U_c - U_0(T)} = \frac{1}{T} \quad (67)$$

puisque cette équation coïncide avec la (62). La (67) montre que le multiplicateur $1/T$ est la moyenne de fluctuation du multiplicateur flottant $1/\Theta$. On peut pareillement, à un ordre κ , définir une moyenne ⁽⁹⁾

$$\frac{1}{T_\kappa} = \left\langle \frac{1}{\tilde{T}_\kappa} \right\rangle \quad (68)$$

⁹Une autre définition de température T_κ caractérisant les processus hors d'équilibre se trouve, par exemple, en [41], nommée T_{path} .

et l'on comprend aussi, nous référant à (31)÷(37), que dans le domaine de l'action ce serat

$$\langle \mu \rangle = \left\langle \frac{1}{A_c} \right\rangle = \frac{1}{h} \int_{A_i}^{A_f} \frac{dA_c}{A_c} = \frac{1}{h} \ln \frac{A_f}{A_i} = \mu^* \quad (69)$$

Mais encore il faut compléter la (65) par les expressions de $\omega(T)$, $U_0(T)$. On trouve cela dans la section suivante. Avant celle-ci, on peut remarquer d'après la même équation que l'énergie de point zéro de l'oscillateur prend la valeur

$$U_{qm}(0) = U_0(0) + \frac{\hbar\omega(0)}{2} \quad (70)$$

Elle se compose donc, dans le cas général, de deux termes dont le premier est la partie d'énergie ne prenant pas part à la fluctuation, et le deuxième représente le demi quantum de fluctuation appartenant à l'oscillateur à température zéro. Comme déjà dit, dans le cas harmonique il résulte $U_0(T) = 0$.

4.2 Calcul de $\omega(T)$, $U_0(T)$, $\mu^*(T)$

Pour le cas anharmonique, on doit prendre dans l'équation (60) la pulsation modale ω_κ comme une moyenne sur un ensemble varié de $\omega_{\kappa n}$ et nous écrivons par définition

$$\omega_\kappa \equiv \omega_\kappa(T_\kappa) = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} \omega_{\kappa n} \text{Exp}\left[-\frac{E_n}{T_\kappa}\right]}{\sum_{n=1}^{\infty} \text{Exp}\left[-\frac{E_n}{T_\kappa}\right]} \quad (71)$$

A l'équilibre, cela devient

$$\omega_\kappa(T_\kappa) \rightarrow \omega(T) = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} \omega_n \text{Exp}\left[-\frac{E_n}{T}\right]}{\sum_{n=1}^{\infty} \text{Exp}\left[-\frac{E_n}{T}\right]} \quad (72)$$

Remarquons que les équations de fluctuation peuvent s'appliquer en principe à quelle que soit la contrainte modale se présentant à l'interaction. Mais on ne pourrait pas toujours dire que les $\omega_{\kappa n}$ soient simplement définies par "l'ambiance" imperturbée. Dans notre exemple primaire ici, l'ambiance est l'oscillateur thermodynamique classique et la perturbation est l'action du vide. Ce dernier perturbe la chaleur spécifique et fractionne le spectre thermodynamique de l'oscillateur en résonances de

pulsation ω_n . Etant proches de l'équilibre, nous pouvons calculer la pulsation moyenne $\omega(T)$ selon une somme Planckienne ; pour les valeurs ω_n , qui tiennent justement aux propriétés de résonance, nous proposons le simple modèle suivant.

Les énergies $E_n(n)$ sont des fonctions du nombre quantique n attaché à l'action $n\hbar$. Celle-ci flottant d'un demi quantum en plus et en moins, on est amené à considérer l'énergie inférieure de la fluctuation (en état mécanique) E_{ni} comme la même fonction E_n mais d'argument $(n-1/2)$, d'où l'hypothèse

$$E_{ni} \simeq E_n(n - 1/2) = E_{n-1/2} \quad (73)$$

On calcule alors les quantités

$$\hbar\omega_n = 2(E_n - E_{ni}) \quad (74)$$

et par conséquent

$$E_{nf} \simeq E_n + \frac{\hbar\omega_n}{2} \quad (75)$$

Cette procédure conduit à calculer l'extrême supérieur de la fluctuation E_{nf} comme en (75) plutôt que comme $E_{n+1/2}$: en effet il est évident que cette dernière alternative ne serait pas cohérente avec la contrainte manifeste (on appelle $Z_{qm}^{can}(T)$ la somme sur états canonique dans le domaine de température)

$$\begin{aligned} U_{qm} &= \frac{U_i(T) + U_f(T)}{2} = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} (E_{ni} + E_{nf}) \text{Exp}[-\frac{E_n}{T}]}{2 \sum_{n=1}^{\infty} \text{Exp}[-\frac{E_n}{T}]} = \\ &= \frac{\sum_{n=1}^{\infty} E_n \text{Exp}[-\frac{E_n}{T}]}{Z_{qm}^{can}(T)} = T^2 \frac{d}{dT} \ln Z_{qm}^{can}(T) \end{aligned} \quad (76)$$

D'autre part rien n'oblige, nous semble-t-il, que les intervalles de fluctuation $\hbar\omega_n$ prennent l'expression (bien qu'elle soit attrayante) $E_n(n+1/2) - E_n(n-1/2)$. En effet il n'y a pas de relation linéaire entre les énergies et les quanta d'action s'il n'est pas, évidemment, le cas de l'oscillation harmonique. Le modèle que nous développons ici nous semble cohérent avec de nombreuses observations faites dans des travaux précédents cités⁽¹⁰⁾ ; il faut dire néanmoins, et toujours à cause du manque de linéarité,

¹⁰Dans le même esprit, en ref. [42], nous attribuons une signification particulière à ajouter un demi quantum d'action (au carré) à la valeur du moment angulaire orbitale (carré).

que les (73)÷(75) restent pour le moment des hypothèses - bien que certainement très efficaces à toute perception.

Des considérations précédentes, on trouve à température 0 tenant compte de (56), (74) et (70) :

$$\lim_{T \rightarrow 0} c_v^*(T) = \frac{2(E_1 - E_{1/2})}{E_2 - E_1} \quad (77)$$

$$U_0(0) = E_1 - \frac{\hbar\omega_1}{2} = E_{1/2} \quad (78)$$

et encore, avec $\theta = \text{const}$ dépendant de l'oscillateur (utiliser la règle de Bohr Sommerfeld) :

$$\lim_{n \rightarrow \infty} E_n = \theta n^{\frac{1}{c_{vc}}} \quad (79)$$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \hbar\omega(T) = \frac{dE_n}{dn} \approx \left(\frac{c_{vc}}{\theta}\right)^{-c_{vc}} T^{1-c_{vc}} \quad (80)$$

Considérons maintenant l'équation (39) l'écrivant dans la forme

$$\bar{A}_c \rightarrow A^* = (U_{qm} - U_0(T)) \frac{2\pi}{\omega(T)} = \langle M \rangle \frac{2\pi}{\omega(T)} \quad (81)$$

On étend la (38) en même temps prenant ⁽¹¹⁾

$$\mu^* \rightarrow \frac{\omega(T)}{2\pi c_v^*(T) T} \quad (82)$$

Substituant donc ces expressions dans la (36), on retrouve la fonction de distribution généralisée pour le cas anharmonique (65). Cela veut dire qu'on peut donner aux expressions (30)÷(36) le rôle d'équations primaires, tous les cas y seront inclus selon l'attribution spécifique de valeurs à $\omega(T)$, $U_0(T)$, $c_v^*(T)$ (notre thèse en début d'article). Les (30)÷(36) valident alors un modèle simple et général d'oscillateur quantique comme résultant de l'injection d'un quantum d'action h de la part d'une ambiance externe (le vide quantique) à l'oscillateur classique, le recevant et restituant comme une action flottante.

¹¹ $c_v^*(T)$ est égal à 1 pour l'oscillateur harmonique.

Tenant compte de (64) et (82), on peut aussi résumer les équations fondant notre modèle par les expressions générales

$$\begin{aligned} Z_{qm}(\mu^*) &= \sum_{n=1}^{\infty} \text{Exp}\left[-\left(n - \frac{1}{2}\right)\mu^* h\right] \\ &= \frac{\sqrt{(U_i(\mu^*, T) - U_0(T))(U_f(\mu^*, T) - U_0(T))}}{\hbar\omega(T)} \end{aligned} \quad (83)$$

$$U_i(\mu^*, T) = \frac{\hbar\omega(T)}{\text{Exp}[\hbar\mu^*] - 1} + U_0(T) = U_f(\mu^*, T) - \hbar\omega(T) \quad (84)$$

$$U_{qm} = \frac{U_i(\mu^*, T) + U_f(\mu^*, T)}{2} = U_0(T) + c_v^*(T) T^2 \frac{\partial \ln Z_{qm}(\mu^*(T))}{\partial T_{(\mu^* T = \text{const})}} \quad (85)$$

Cette dernière équation se révèle, par son troisième terme, comme l'équivalente de la prescription (81) exprimée formellement en domaine de température. On peut noter alors que dans le modèle présent, cette expression ne coïncide pas avec la prescription canonique connue : en effet par définition, notre somme $Z_{qm}(\mu^*(T))$ dans le domaine de l'action n'est égale à la somme canonique $Z_{qm}^{can}(T)$ (v. (76)), que dans le cas de l'oscillateur harmonique ⁽¹²⁾.

4.3 Exemples numériques

Nous reportons les différentes quantités d'intérêt $c_v^*(T)$, $\omega(T)$, $U_0(T)$, A^* , μ^* calculées pour un ensemble de potentiels $\Phi(x)$ standard, dont les expressions des énergies quantiques sont connues avec une bonne précision. Les graphiques sont discutés tous ensemble dans un but de comparaison dans la section suivante ; chacun d'eux est conduit sur un intervalle de température différent, choisi de façon à mettre en évidence les évolutions significatives de chaque quantité qui apparaissent à des échelles différentes. D'autres chiffres d'intérêt se trouvent reportées en Table 2. Il reste entendu que toutes les quantités (sauf $U_0(T)$ à considérer séparément) vont tendre évidemment aux limites classiques connues ou alors aisément calculables vers les hautes températures. On a considéré :

¹²Dans un modèle futur où les valeurs (73)÷(75) soient mieux précisées, ou la définition des moyennes intégrales comme (52) et (61) soit améliorée (p.e. introduisant des densités d'énergie), il pourrait se trouver que cette différence soit reconduite à être nulle.

→ le potentiel rectangulaire à parois infinies (Rectangular Well, RW. Rappelons que $k_B = 1$; l'équation (88) vient de la ref. [16]) :

$$\Phi_{RW}(x) = 0, \quad \Phi_{RW}(-x_0^*) = \Phi_{RW}(x_0^*) = \infty, \quad x \in [-x_0^*, x_0^*] \quad (86)$$

$$E_n = n^2 E_1 = \frac{n^2 \hbar^2}{32 m x_0^{*2}} \quad (87)$$

$$\hbar \omega_n = 2(n - \frac{1}{4}) E_1 \quad (88)$$

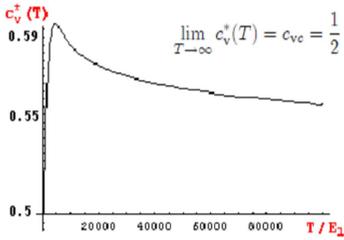


Fig.1- Chaleur spécifique $c_v^*(T)$ pour RW

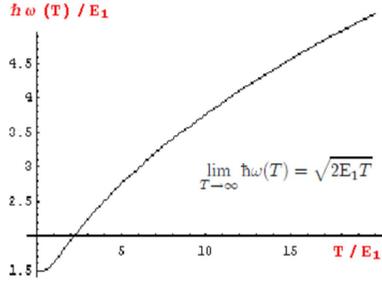


Fig.2- Pulsation, $\hbar \omega(T)/E_1$ pour RW

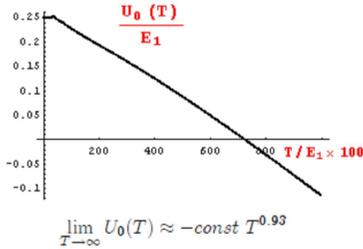


Fig.3- Fonction $U_0(T)$ pour RW

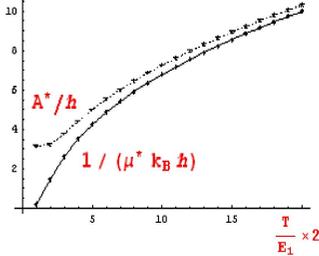


Fig.4- Fonctions A^* et $1/\mu^*$ pour RW

→ le potentiel linéaire (Linear Potential, LP) :

$$\Phi_{LP}(x) = k |x| \quad (89)$$

$$E_n = 1.40539 \left(\frac{\hbar k}{\sqrt{m}} \right)^{\frac{2}{3}} \left(n - \frac{1}{2} \right)^{\frac{2}{3} + \frac{0.130777}{n^{4.37616}}} \quad (90)$$

L'expression (90) et la (94) pour l'exemple suivant sont calculées par la méthode WKB au premier et second ordre ; nous y avons ajouté des corrections étudiées "ad hoc" - tout étant simples - pour obtenir un meilleur accord avec les valeurs connues à petits n.

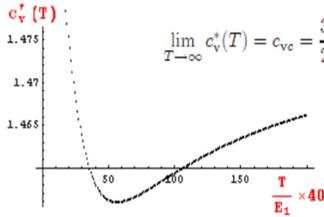


Fig.5 -

Chaleur spécifique $c_v^*(T)$ pour LP

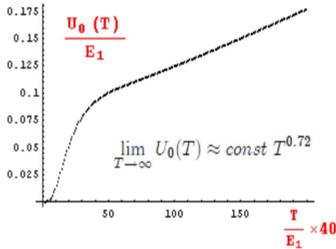


Fig.7- Fonction $U_0(T)$ pour LP

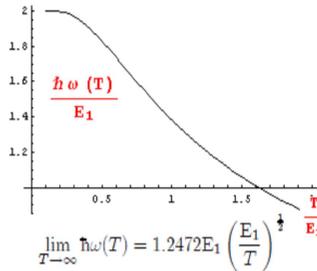


Fig.6- Pulsation $h\omega(T)/E_1$ pour LP

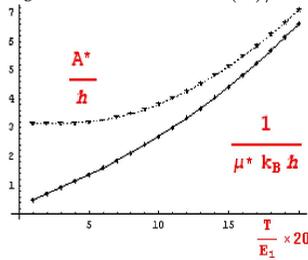


Fig.8- Fonctions A^* et $1/\mu^*$ pour LP

→ le potentiel harmonique (Harmonic Oscillator, HO) :

$$\Phi_H(x) = \frac{1}{2}m\omega^2x^2 \tag{91}$$

$E_n = (n - 1/2) \hbar\omega$	$\hbar\omega_n = \hbar\omega = 2E_1$	$c_v^*(T) = c_{vc} = 1$
$U_0(T) = 0$	$\mu^* = \frac{\omega}{2\pi T}$	$A^* = U_{qm} \frac{2\pi}{\omega}$

→ le potentiel quartique (Quartic Potential, QP) :

$$\Phi_{QP}(x) = \frac{1}{2} g x^4 \quad (92)$$

a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	β
0.53018	0.183281	9.4248	3.06998	0.099766	0.0605	2.8888

Table 1- Coefficients utiles pour QP

$$E_1 = a_1 \hbar^{\frac{4}{3}} g^{\frac{1}{3}} m^{-\frac{2}{3}} \quad (93)$$

$$E_n = a_2 E_1 \left[\sqrt{1 + a_3 \left(n - \frac{1}{2}\right)^{\alpha_n + 2} + a_4 \left(n - \frac{1}{2}\right)^{1 + \frac{\alpha_n}{2}}} \right]^{\frac{4}{3}} \quad (94)$$

$$\alpha_n = 2 \frac{-a_5 + a_6(-1 + n)}{n^\beta} \quad (95)$$

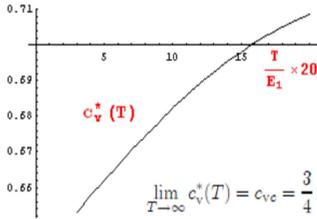


Fig.9- Fonction $c_v^*(T)$ pour QP

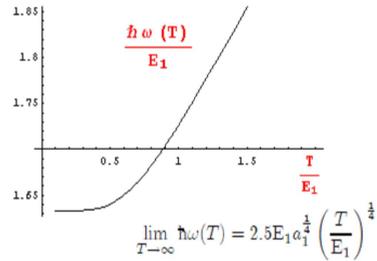


Fig.10- Pulsation $\hbar \omega(T)/E_1$ pour QP

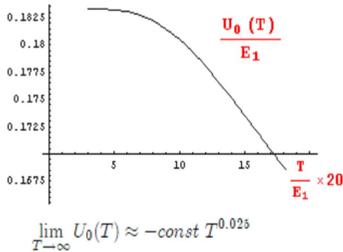


Fig.11- Fonction $U_0(T)$ pour QP

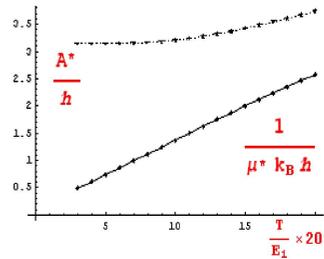


Fig.12- Fonctions A^* et $1/\mu^*$ pour QP

→ le potentiel formé par une oscillation harmonique et un terme typique de potentiel centrifuge [43] (potentiel HC); nous avons choisi comme exemple

$$\Phi_{HC}(x) = \frac{(8m\tilde{\omega}x^2 - 3\hbar)^2}{128mx^2} \tag{96}$$

$E_n = (2n - 3/4) \hbar\tilde{\omega}$	$\hbar\omega_n = \hbar\omega = 2 \hbar\tilde{\omega} = \frac{8}{5} E_1$	$c_v^*(T) = c_{vc} = 1$
$U_0(T) = \frac{1}{5} E_1$	$\mu^* = \frac{\tilde{\omega}}{\pi T}$	$A^* = (U_{qm} - \frac{\hbar\tilde{\omega}}{4}) \frac{\pi}{\tilde{\omega}}$

On a aussi bien étudié les correspondants des potentiels HO, LP, QP, lorsqu'ils sont définis dans la moitié droite de l'espace et limités par une paroi infinie en $x = 0$; nous les appellerons potentiels coupés, ou Half Space (HS) potentiels. Les énergies et les pulsations $\omega(T)$ de ces potentiels se calculent par les mêmes équations (89)÷(95) mais prenant $n \rightarrow 2n$. Nous ne reportérons alors dans la suite que les expressions valables pour le cas HSHO, à exemple. On a :

→ potentiel linéaire coupé (Half Linear Potential, HSLP) :

$$\Phi_{LP}^{HS}(x) = kx, \quad \Phi_{LP}^{HS}(0) = \infty \quad x \in [0, \infty] \tag{97}$$

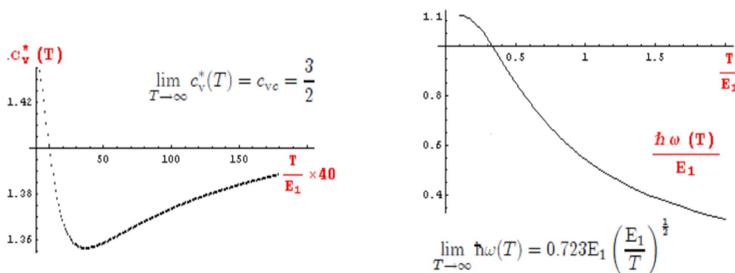


Fig.13- Fonction $c_v^*(T)$ pour HSLP

Fig.14 - Pulsation $\hbar\omega(T)/E_1$ pour HSLP

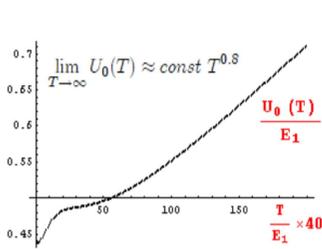


Fig.15 - Fonction $U_0(T)$ pour HSLP

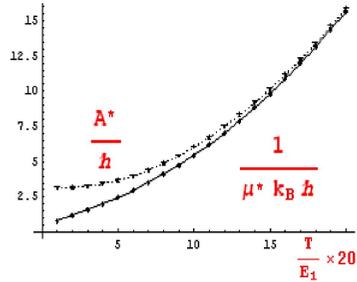


Fig.16 - Fonctions A^* et $1/\mu^*$ pour HSLP

→ potentiel quadratique coupé (Half Harmonic Potential, HSHO) :

$$\Phi_{HO}^{HS}(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2, \quad \Phi_{HO}^{HS}(0) = \infty \quad x \in [0, \infty] \quad (98)$$

$E_n = (2n - 1/2) \hbar\omega$	$\hbar\omega_n = 2\hbar\omega = \frac{4}{3} E_1$	$c_{v}^*(T) = c_{vc} = 1$
$U_0(T) = \frac{1}{3} E_1$	$\mu^* = \frac{\omega}{\pi T}$	$A^* = (U_{qm} - \frac{\hbar\omega}{2}) \frac{\pi}{\omega}$

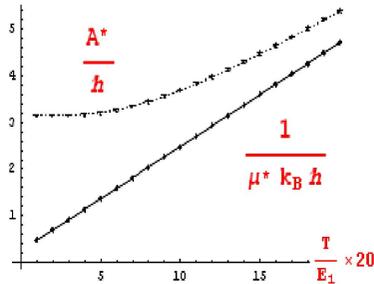


Fig.17 - Fonctions A^* et $1/\mu^*$ pour HSHO

→ potentiel quartique coupé (Half Quartic Potential, HSQP) :

$$\Phi_{QP}^{HS}(x) = \frac{1}{2}gx^4, \quad \Phi_{QP}^{HS}(0) = \infty \quad x \in [0, \infty] \quad (99)$$

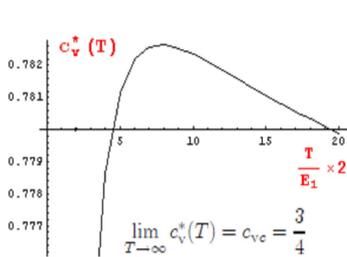
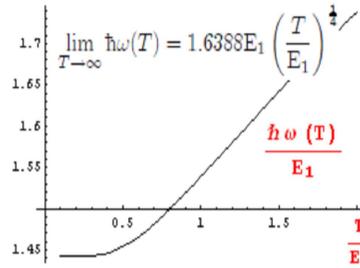
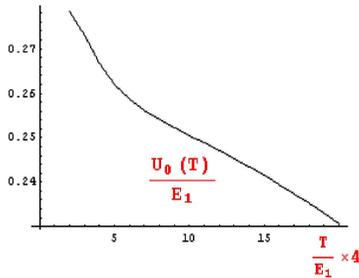
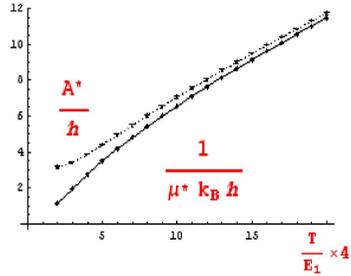

 Fig.18- Fonction $c_v^*(T)$ pour HSQP

 Fig.19- Pulsation $h\omega(T)/E_1$ pour HSQP

 Fig.20- Fonction $U_0(T)$ pour HSQP


Fig.21 -

 Fonctions A^* et $1/\mu^*$ pour HSQP

Au delà des graphiques, la Table II montre les valeurs $c_v^*(0)$, $h\omega(0)$, $U_0(0)$ pour les différents cas à température 0.

	RW	HO	LP	QP	HC	HSO	HSLP	HSQP
$c_v(0)$	1/2	1	1.5585	0.63229	1	1	1.488	0.69577
$h\omega(0)/E_1$	3/2	2	2	1.6334	8/5	4/3	1.124	1.4419
$U_0(0)/E_1$	1/4	0	0	0.18328	1/5	1/3	0.43797	0.2791

 Table 2- Valeurs de $c_v^*(T)$, $U_0(T)$ et $h\omega(T)$ à température 0

4.3.1 Discussion des résultats

Dans notre modèle, sous l'action des perturbations, la chaleur spécifique classique $c_{vc}(\Theta)$ devient $c_v(\Theta)$ et, en bonne approximation moyenne, $\langle c_v(U_c) \rangle$. Cette description amène donc à une certaine ré-définition des effets d'absorption thermique. Ensuite, par les moyennes sur la quantité flottante U_c , nous avons vu que le système s'adapte aux

valeurs quantiques se portant à une valeur $c_v^*(T)$ comme en (54). L'équation (50) montre que cette quantité se réfère à l'énergie particulière $M = U_c - U_0(T)$. Dans un but d'interprétation, la différence entre $c_v^*(T)$ et c_{vc} est l'indice des perturbations (en principe : thermiques+vide) qu'il faut ajouter au système classique standard pour qu'il se comporte comme le simple récepteur des fluctuations en $\pm h/2$ considérées avant.

Or si le terme de perturbation thermique peut être considéré négligeable, on parvient à la possibilité d'étudier la perturbation quantique comme le résultat de deux étapes : restant évidemment en domaine thermodynamique (mais il y aura un correspondant mécanique), elle redéfinit donc le spectre d'énergie classique en deux parties ($U_c - U_0(T)$ et $U_0(T)$), introduisant au même temps la partition correspondante des chaleurs spécifiques $c_v^*(T) + c_{v0}(T)$. Une fluctuation d'action est superimposée après, qui intéresse la fraction $c_v^*(T)$. Au point de vue mécanique, le vide introduit un potentiel perturbatif et fractionne le spectre mécanique en intervalles d'énergie résonnant avec les pulsations ω_n (74).

Par les exemples étudiés on trouve que, lorsque un potentiel correspond à une valeur $c_{vc} = 1$, il aura aussi $c_v^*(T) = 1$ (et $c_{v0} = 0$) ; comme montré en Table 2, on peut trouver néanmoins $U_0(T) = U_0(0) \neq 0$, mais les valeurs de $U_0(T)$, $\hbar\omega(T)$, μ^*T resteront constantes. Pour tous les cas étudiés, la valeur de $U_0(0)$ se trouve toujours ≥ 0 . Mais dans les cas des potentiels très fermés comme RW et QP, à hautes températures, $U_0(T)$ tend à des valeurs négatives alors qu'il reste positif dans les autres cas ⁽¹³⁾.

On trouve par nos calculs numériques qu'à haute température $U_0(T)$ semble s'approcher d'une puissance de la température ηT^β où l'exposant β se révèle toujours plus faible de l'unité ⁽¹⁴⁾. L'équation (50) à haute température peut donc s'écrire ⁽¹⁵⁾

$$U_c \approx U_{qm} \approx c_{vc}T \approx c_v^*(T)T + \eta T^\beta \quad (100)$$

¹³Pour le potentiel RW, en éq. (9) de réf. [16] nous avons avancé une certaine estime de $U_0(T)$ correspondante à $c_v^*(T) = 1/2$. Cela est dépassé par le calcul présent.

¹⁴Dû à problèmes de précision numérique, l'approche aux sommes de Planck à haute température avec Mathematica et un PC standard semble demander des précautions bien particulières [44]. Les valeurs de β et notre estime que η soit constante ne sont donc qu'indicatives et demandent d'être confirmées par calculs plus précis. Les coefficients numériques que nous considérons plus fiables sont reportés dans les tables avec plusieurs chiffres ; il est néanmoins clair que la précision des graphyques associés n'est pas assurée au même niveau.

¹⁵Nos exemples sont toujours pour des oscillateurs à chaleur spécifique classique $c_{vc} = \text{constante}$.

(le dernier terme peut se soustraire au précédent, lorsque η est négatif). A toutes les températures il est intéressant de comparer les valeurs de $c_v^*(T)$ à celles classiques c_{vc} . Les chaleurs spécifiques étant liées aux énergies mécaniques, la comparaison peut nous renseigner sur les potentiels additionnels "à mode de Bohm" introduits par effet quantique, s'ajoutant ainsi aux informations déjà obtenues en [15]. La connaissance de $U_0(T)$ et $M(T)$ est une référence pour les modèles futurs d'interaction détaillée avec le vide ⁽¹⁶⁾. En particulier, la résolution de $U_0(T)$ en spectre de valeurs mécaniques pourrait éclaircir la connexion entre les valeurs quantiques des énergies E_n et les théories de résonance classique. Ces dernières se limitent en effets, encore aujourd'hui, aux prévisions de la règle de Bohr-Sommerfeld.

On a déjà remarqué que pour les cas avec $c_{vc} = 1$ le potentiel additionnel, en première étape au moins, ne change pas la chaleur spécifique qui reste $c_v^*(T) = 1$. Cela indique que pour ces oscillateurs la période même et donc l'action classique restent imperturbées à ce stage, expliquant le succès des traitements semiclassiques.

En contraste avec $c_v^*(T)$ et $U_0(T)$, les fonctions A^* et $1/\mu^*$ montrent des allures très similaires vs T pour tous les cas étudiés - n'étant pas pour cela des fonctions universelles (A^* l'est en fonction de μ^*), mais il est intéressant que lorsque la température augmente elles tendent à une coïncidence très rapide. Par contre, la différence entre $c_v^*(T)$ et c_{vc} tend vers zero à haute température mais très lentement pour tous les cas étudiés, sauf évidemment ceux que nous avons cités pour avoir $c_{vc} = c_v^*(T) = 1$.

Notre appareil se prêtant aussi à une description simple de l'approche à l'équilibre, nous en présentons une synthèse dans la section suivante.

5 Approche à l'équilibre

Au-delà du cas étudié jusqu'ici, l'équation (40) trouve son application dans tous les transferts d'énergie pouvant se caractériser par une certaine durée τ_κ , pulsation ω_κ , action \mathcal{A}_κ . Tenant compte du bilan détaillé, elle s'approche beaucoup de sa version quantique [19,46] si bien que nous la prendrons comme référence primaire. En interprétant en général les probabilités de transfert comme des probabilités de fluctuation

¹⁶L'indétermination d'Heisenberg vue comme une contrainte décriptable classiquement, p.e. [17,45].

(¹⁷), le saut d'entropie dans un transfert se lie à sa durée temporelle en relation à ω_κ , donc il est égal à $\omega_\kappa \tau_\kappa$ (entropie d'interaction : en pratique, le nombre d'impulsions pendant la durée du processus). Pour une certaine généralité, remarquons que les énergies $\hbar\omega_\kappa$ peuvent ne pas être simplement celles liées aux sauts quantiques canoniques du système ou à des résonances variées. Elles peuvent aussi tenir compte de l'énergie absorbée par déformation dans les chocs anelastiques, ou par d'autres collisions interférentes, ainsi bien que de toute indétermination quantique ou bruit thermique. Ces énergies particulières, souvent négligeables dans les transferts non résonnants, prennent par contre leur rôle dans les processus (en principe dits) élastiques ou résonnants, et surtout vers les basses températures. Ainsi les quantités ω_κ ne pourront être nulles - symboliquement - qu'au cas des chocs binaires sans friction de sphères parfaitement rigides, dans une limite classique : on voit depuis l'équation (105) plus loin que ce système idéal à pulsations nulles n'évoluera pas vers l'équilibre thermodynamique.

Nous avons étudié déjà en détail des expressions de τ_κ correspondant à des interactions variées [47] selon différentes techniques ; mais restant sur un plan général nous allons donner le principe d'évolution temporelle d'un système modelé par le paramètre de production d'entropie, comme résulte du cadre exposé. A ce propos il est aussi important d'estimer la partie pré-exponentielle de (40). L'action portée par le vide est h comme déjà vu, mais les collisions en général peuvent se caractériser statistiquement par une action

$$A_\kappa \approx \frac{2\pi T_\kappa}{\omega_\kappa (T_\kappa^\omega)} \quad (101)$$

Ici nous avons simplement réélaboré un résultat connu d'Eyring, selon lequel la partie pré-exponentielle d'une constante de transfert peut s'écrire comme la température divisée par une fréquence typique. Cette dernière peut dépendre aussi d'une température hors d'équilibre T_κ^ω différente de T_κ , parce qu'au moins 2 degrés de liberté hors d'équilibre (nous pouvons nous référer symboliquement à vibration et translation) seront impliqués dans les transferts. A l'équilibre, soit T_κ que T_κ^ω tendrons à T . Les quantités en (101) prennent de la mécanique statistique, censée savoir définir pour chaque cas les températures équivalentes à certaines distributions

¹⁷Pour que cette transposition de la mécanique à la thermodynamique ait du sens, il faut évidemment supposer que les paramètres mécaniques prennent la forme de moyennes statistiques sur un très grand nombre d'événements.

d'énergie. On peut y comprendre le cas où T_κ^ω peut toucher des valeurs négatives lorsque, par exemple, les oscillations sont excitées par laser ou combustion. Par contre on peut toujours se référer à des valeurs positives de T_κ , étant celle-ci définie comme l'inverse d'un temps de collision efficace. On a donc en général, des distributions d'énergie P quelconques et des probabilités microcanoniques de transfert P_{if} à paramétriser. Ces fonctions sont destinées à varier dans le temps jusqu'à prendre la forme appropriée à l'équilibre thermique.

On donnera une plus simple exposition se référant, sans perte de généralité, au cas d'un ensemble de molécules possédant des énergies hors d'équilibre, soit dans le degré interne (v_{ib}) que de translation.

On a d'abord par définition une pulsation moyenne

$$\omega_\kappa(T_\kappa^\omega) = \int_0^\infty P(E_{V_{ib}}, T_\kappa^\omega) \omega_\kappa(E_{V_{ib}}) dE_{V_{ib}} \quad (102)$$

On peut aussi définir selon la prescription (40) une moyenne statistique

$$\langle P_{if\kappa} \rangle = \frac{\mathcal{A}_\kappa \text{Exp}[-\omega_\kappa(T_\kappa^\omega) \tau_{\kappa if}(M_\kappa)]}{h} = \frac{\mathcal{A}_\kappa}{h} \text{Exp}\left[-\frac{\hbar \omega_\kappa(T_\kappa^\omega)}{T_\kappa}\right] \quad (103)$$

La quantité $\tau_{\kappa if}(M_\kappa)$ qui définit au même temps T_κ dépendra alors d'une énergie efficace M_κ selon les détails des collisions et la distribution d'énergie aux particules. L'entropie moyenne produite par processus, $\Delta\Sigma_\kappa$, sera (on a un système isolé)

$$\Delta\Sigma_\kappa = \omega_\kappa(T_\kappa^\omega) \tau_{\kappa if} \mathcal{A}_\kappa \text{Exp}[-\omega_\kappa(T_\kappa^\omega) \tau_{\kappa if}(M_\kappa)] = \text{Exp}\left[-\frac{\hbar \omega_\kappa(T_\kappa^\omega)}{T_\kappa}\right] \quad (104)$$

Considérant ces quantités dépendant du temps, l'équation d'évolution peut alors s'écrire

$$\frac{dS(T)}{dt} = \frac{N}{\Delta t} \left[\text{Exp}\left[-\frac{\omega_\kappa(T_\kappa^\omega)}{T_\kappa}\right] - \text{Exp}\left[-\frac{\hbar \omega(T)}{T}\right] \right] \quad (105)$$

où N est le nombre des processus dans le temps Δt et $S(T)$ l'entropie d'équilibre thermodynamique du système.

A cette équation, doivent évidemment s'ajouter celles exprimant les variations de T_κ et T_κ^ω (et avec elles, les détails sur la variation de forme des distributions correspondantes). A l'équilibre thermodynamique il

faudra évidemment que ces distributions tendent à leurs expressions canoniques.

On peut noter que la structure de l'équation (105) est formellement similaire, mais conceptuellement différente d'une *master equation*. En effet cette dernière se fonde sur la différence des termes exprimant les processus directs et inverses. Par contre ici, les deux termes se soustraient bien sûr l'un à l'autre, mais chacun d'eux exprime une production d'entropie - liée n'importe si au processus directe ou inverse, grâce au bilan détaillé. Le terme $Exp[-\hbar\omega(T)/T]$ est la production d'entropie sur le chemin thermodynamique : dans un système à l'équilibre, il n'est pas influent, afin de modifier cet état. On pourrait dire au contraire qu'il régit la distribution d'équilibre. Ce terme n'est alors qu'un potentiel de référence pour l'autre terme. Celui-ci produit de l'entropie, qui toutefois n'est efficace aux fins de l'évolution à l'équilibre que dans la mesure où elle dépasse l'autre, l' "entropie de fond". Nous interprétons alors les deux termes comme la différence de potentiel "entropique" déterminant (multiplier par T) la transformation de l'énergie "qualité mécanique" en énergie thermodynamique. L'équilibre thermique est évidemment rejoint lorsque les deux termes de potentiel s'égalisent.

Nous pouvons relier de façon simple la température T_κ aux évolutions de T . En effet on peut penser que, indépendamment de la distribution d'énergie, les caractéristiques physiques du système soient représentées par le nombre des degrés de liberté n_L qu'il possède. Avec l'évidente limitation de n'être pas trop loin de l'équilibre, on peut alors évaluer la température T_κ estimant n_L dans le deux états, en équilibre et hors d'équilibre ; par congruence, on s'attend à ce que $n_{L\kappa}$ soit du même ordre de n_L .

Dans un modèle grossier mais simple, estimons n_L à l'équilibre comme

$$n_L \approx \frac{2U(T)}{T} = 2\kappa(T) \frac{E_{Tot}}{T} \quad (106)$$

Ici E_{Tot} est l'énergie totale du système, la partie hors d'équilibre incluse ; et $U(T)$ est la partie de l'énergie totale qui se trouve en équilibre thermique. L'introduisant comme fraction $\kappa(T)$ de E_{Tot} , nous avons assumé une particulière définition de κ - pas assertive en général mais conceptuellement efficace ici. On peut exprimer également $n_{L\kappa}$ comme E_{Tot} divisée par une température typique :

$$n_{L\kappa} \approx \frac{2E_{Tot}}{T_\kappa - T_{\kappa 1}} \quad (107)$$

Dans cette équation, il n'est pas difficile d'estimer une valeur de $T_{\kappa 1}$:

$$T_{\kappa 1} = \left[T_{\kappa 0} - \frac{T_0 E_{Tot}}{U(T_0)} \right] \frac{E_{Tot} - U(T)}{E_{Tot} - U(T_0)} \quad (108)$$

En effet de cette façon, l'égalité

$$n_L = \frac{2U(T)}{T} = n_{L\kappa} = \frac{2E_{Tot}}{T_{\kappa} - T_{\kappa 1}} = \frac{2E_{Tot}}{T_{\kappa} - \left[T_{\kappa 0} - \frac{T_0 E_{Tot}}{U(T_0)} \right] \frac{E_{Tot} - U(T)}{E_{Tot} - U(T_0)}} \quad (109)$$

respecte les justes conditions limites. Celles-ci sont

– condition d'équilibre :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \kappa(T) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{U(T)}{E_{Tot}} = \frac{U(T_f)}{E_{Tot}} = 1 \quad (110)$$

(à l'équilibre, toute l'énergie disponible E_{Tot} est devenue thermodynamique), et

$$\lim_{t \rightarrow \infty} T_{\kappa} = \lim_{t \rightarrow \infty} T_{\kappa}^{\omega} = \lim_{t \rightarrow \infty} T = T_f \quad (111)$$

(à l'équilibre, les températures vont coïncider à une valeur T_f , les distributions d'énergie sont devenues canoniques) ;

– conditions initiales :

$$(T_{\kappa}(t) |_{t=0}) = T_{\kappa 0} \quad (112)$$

$$(T(t) |_{t=0}) = T_0 < T_{\kappa 0} \quad (113)$$

(si l'on prend $T_0 = 0$, on peut admettre de partir avec un système possédant de l'énergie purement mécanique E_{Tot}).

Prenant T_{κ} de (109), substituant en (105), et considérant que T_{κ} , T_{κ}^{ω} , T sont fonctions du temps t , on obtient l'équation d'évolution

$$T_{\kappa} = T \frac{E_{Tot}}{U(T)} + \left[T_{\kappa 0} - T_0 \frac{E_{Tot}}{U(T_0)} \right] \frac{E_{Tot} - U(T)}{E_{Tot} - U(T_0)} \quad (114)$$

$$\frac{dU(T)}{dt} = T \frac{N}{\Delta t} \left[\text{Exp} \left[-\frac{\hbar \omega_{\kappa}(T_{\kappa}^{\omega})}{T_{\kappa}} \right] - \text{Exp} \left[-\frac{\hbar \omega(T)}{T} \right] \right] \quad (115)$$

La quantité $E_{Tot} - U(T_0)$ est l'énergie hors d'équilibre à l'instant $t = 0$. Dans un système qui précédemment était à l'équilibre, elle peut

s'originer spontanément par fluctuation restant évidemment petite ; ou bien à la suite d'une action externe : p.e. un choc peut porter l'énergie totale à une valeur E_{Tot} , séparant au même temps le système en deux sous-ensembles. L'un restera en équilibre avec énergie $U(T_0)$, à l'autre compètera la valeur $E_{Tot} - U(T_0)$. Par d'autres actions extérieures, on peut avoir E_{Tot} dépendant du temps aussi ; pendant les intervalles où dE_{Tot}/dt est très petite, la transformation sera réversible. Mais si l'on considère p.e. un système isolé (après choc) avec $E_{Tot} = const$, on aura déclenché une adiabatique irréversible. C'est le cas que nous prendrons comme exemple plus loin.

Dans tous les cas, on aura $E_{Tot} \geq U(T_0)$ et $\omega_\kappa(T_\kappa^\omega)/T_{\kappa 0} \geq \omega(T)/T_0$. En effet pour des événements typiques à comparer, les entropies de collision hors d'équilibre $\omega_\kappa \tau_\kappa$ sont nécessairement plus petites ⁽¹⁸⁾ que leurs correspondantes en ambiance thermique - les premières étant moins affectées par élargissement. A cet égard, l'équation (108) a bien sûr le sens d'une interpolation et non d'une modélisation : mais nous sommes en train ici de proposer une trace générale, susceptible de perfectionnement à toute occasion.

Si $T_0 = 0$, l'équation décrira l'approche à l'équilibre d'un système préparé initialement "dans un état mécanique pur".

Le comportement au seuil, i.e. à une très faible température T , est par ailleurs soumis à des hypothèses sur le nombre de processus N et sur la chaleur spécifique du système. A ce propos, des auteurs pensent qu'il est *toujours* nécessaire d'avoir déjà une valeur de température T différente de 0 pour déclencher l'évolution à l'équilibre. Comme dit auparavant, notre modèle porte aussi l'attention sur la quantité $\hbar\omega_\kappa$ à évaluer au seuil. Lorsque T est près de 0, les pulsations correspondant aux degrés de liberté rotationnel, vibrationnel, électronique etc. pourraient être en effet trop élevés pour contribuer aux évolutions observées. Celles-ci dépendront alors surtout de la fréquence des collisions.

Pour arriver à un exemple accommodant ici, nous considérons l'hypothèse la plus simple $\omega_\kappa(T_\kappa^\omega) = \omega(T)$ réduisant le problème aux seules variables T_κ et T . Si en plus $\omega(T) = const$, on a une oscillation harmonique, typiquement associable à un gaz moléculaire ou à un crystal. Dans un domaine de hautes températures, négligeant $T_{\kappa 1}$ et prenant $U(T) = 5/2 T$, on peut p.e. se réduire à l'équation

¹⁸Il est approprié d'ajouter ici : dans leur très grande majorité. Avec nos équations, nous ne tenons pas en compte la production d'entropie négative, les théorèmes de fluctuation nous assurant de toute façon qu'elle est exponentiellement négligeable.

$$\frac{d}{dt} \frac{T(t)}{T_f} = \frac{2}{5} \frac{T(t)}{T_f} \frac{N}{\Delta t} \left[\text{Exp}\left[-\frac{\hbar\omega}{T_f}\right] - \text{Exp}\left[-\frac{\hbar\omega}{T(t)}\right] \right] \approx \frac{2}{5} \frac{N \hbar\omega}{\Delta t T_f^2} (T_f - T(t)) \quad (116)$$

La solution, facilement appréciable par le lecteur, est alors l'expression

$$T(t) \approx T_f + (T_0 - T_f) \text{Exp}\left[-\frac{2}{5} \frac{N \hbar\omega}{\Delta t T_f} t\right] \quad (117)$$

montrant entre autre la constante de temps du processus.

Mais l'équation (115) est plutôt générale et pour modeler jusqu'à de très basses températures, considérons à l'extrême un gaz de Bose, dont les particules soient soumises à une certaine (faible) interaction : tenant celle-ci comme une relaxation collisionnelle dominée par la vitesse relative des partenaires de collision, on peut écrire (γ dépendra des densités etc.) :

$$\frac{N}{\Delta t} \approx \frac{\omega_\kappa}{2\pi} \approx \frac{\gamma}{h} \sqrt{T_c T_\kappa} \quad (118)$$

On peut aussi dire que l'incertitude minimale sur les énergies de collision est due à élargissement de pression. Soit $U(T)$ l'énergie totale d'équilibre

$$U(T) \approx 0.77 T \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}} (1 - \text{UnitStep}\left[\frac{T}{T_c} - 1\right]) + T_c \left[1.5 \frac{T}{T_c} - 1.43 \text{Exp}\left(-1.81 \frac{T}{T_c}\right) - 0.495\right] \text{UnitStep}\left[\frac{T}{T_c} - 1\right] \quad (119)$$

De cette manière, nous avons simulé l'énergie du gaz de Bose qui tend à un gaz parfait à haute température ($T \gg T_c$) et prend une allure $T^{\frac{5}{2}}$ à faible. Prenant $\gamma = \text{const}$ nous pouvons alors estimer le comportement du système près de $\kappa = 1$ ⁽¹⁹⁾ par l'équation (T_κ et T fonctions de t')

$$t' = \gamma \frac{T_c}{h} t \quad (120)$$

$$\frac{d}{dt'} \frac{T}{T_c} \approx \frac{dT}{dU} \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}} \left[\text{Exp}\left[-\gamma \sqrt{\frac{T_c}{T_\kappa}}\right] - \text{Exp}\left[-\gamma \sqrt{\frac{T_c}{T}}\right] \right] \quad (121)$$

¹⁹Cette condition implique aussi que T_0 ne sera pas loin de la température finale T_f

Restant maintenant au dessous de la température critique et négligeant encore $T_{\kappa 1}$ pour une majeure simplicité, on trouve

$$\frac{d}{dt'} \frac{T}{T_c} \approx 0.52 \left[\text{Exp}\left[-\gamma \sqrt{\frac{T_c}{T_f}} \left(\frac{T}{T_f}\right)^{\frac{3}{4}}\right] - \text{Exp}\left[-\gamma \sqrt{\frac{T_c}{T}}\right] \right] \quad (122)$$

La solution de cette équation peut être approchée (grossièrement) par l'expression asymptotique

$$\left(\frac{T}{T_f}\right)^{\frac{7}{4} + \frac{\gamma}{4} \sqrt{\frac{T_c}{T_0}}} \approx \quad (123)$$

$$\approx 1 + \left[\left(\frac{T_0}{T_f}\right)^{\frac{7}{4} + \frac{\gamma}{4} \sqrt{\frac{T_c}{T_0}}} - 1 \right] \text{Exp}\left[-0.65\gamma \text{Exp}\left[-\gamma \sqrt{\frac{T_c}{T_f}}\right] \left(\frac{T_c}{T_f}\right)^{\frac{3}{2}} t'\right] \quad (124)$$

Pour exposer nos exemples, nous avons toutefois apporté des simplifications remarquables aux équations de départ. On peut alors noter en dernier que les équations (105), (109), (114) se prêtent à être perfectionnées dans plusieurs directions décrivant les systèmes avec des modèles spécifiques. Notamment, on devrait pouvoir y introduire des conditions qui amènent la température T_{κ} à s'égaliser avec T dans des circonstances où l'énergie thermodynamique $U(T)$ n'a pas encore rejoint sa limite d'énergie totale E_{Tot} . La production d'entropie pourra alors s'annuler "en cours d'évolution" et le système atteindre un état d'équilibre métastable qui paraît bien se placer entre certains phénomènes récemment observés [48].

6 Conclusion

Nous avons proposé dans cet article des modèles simples et des interprétations particulières de quelques circonstances physiques qui méritent toujours des efforts, bien que parfois dans des directions non orthodoxes. On s'est limité aux systèmes affins à une statistique de Bose, tenant forcément de côté ceux qui peuvent présenter dissociation, chaleur spécifique négative, fermions etc. On a parfois reporté des observations utiles pour étendre les concepts exposés à d'autres systèmes. Dans la dernière section, on a utilisé des approximations grossières pour montrer l'évolution

d'entropie et température ; mais les chaleurs spécifiques des systèmes ont des comportements - parfois irréguliers en ce qui concerne leurs dérivées en fonction de la température (condensation de Bose, point lambda, supraconductivité etc.), mais intégrables en fonctions généralement douces en ce domaine. La grosse interpolation est alors suffisante à indiquer la route, détails ultérieurs pouvant s'introduire dans le modèle par la suite.

Références

- [1] de BROGLIE L., C. R. Acad. Sc., 183, 447 (1926) ; J. Physique 6, 8m 225 (1927)
- [2] BOHM, D., Phys. Rev. 85, 166 and 180 (1952)
- [3] EVERETT, H., Rev. Mod. Phys. 29, 454 (1957)
- [4] van FRAASSEN B., in Paradigms and Paradoxes..., R. Colodny ed., p. 303 UPP, Pittsburgh (1972)
- [5] McMULLIN, E., in Scientific Realism, Leplin ed., UCP Berkeley (1984)
- [6] HOLLAND P., KYPRIANIDIS A., VIGIER J. P., Found. of Phys. 17, 5 (1987)
- [7] CUSHING, J.T., in Causal Quantum Theory, Selleri ed., Plenum Publishing Co., London (1992)
- [8] DIEKS, D. and VERMAAS P. (eds.), The Modal Interpretation of Quantum Mechanics, Kluwer AP, Dordrecht (1998)
- [9] MASTROCINQUE G., Ann. de la Fond. L. de Broglie, 27, 113 (2002) ; 28, 119 (2003)
- [10] BILLING G.D., The quantum Classical Theory, UP, Oxford (2003)
- [11] WYATT R. E., Quantum Dynamics with Trajectories, Springer, NY (2005)
- [12] SINGH V., ArXiv : 0805.1779v1 [quant-ph] (2008)
- [13] VALENTINI A., in Einstein, Relativity and Absolute Simultaneity, Craig & Smith eds., Routledge (2007)
- [14] RIGGS P. J., Quantum Causality, Springer ed., Dordrecht (2009)
- [15] MASTROCINQUE G., Ann. de la Fond. L. de Broglie, 36, 91 (2011)
- [16] MASTROCINQUE G., Ann. de la Fond. L. de Broglie, 36, 159 (2011)
- [17] MASTROCINQUE G.,

http://www.fedoa.unina.it/9058/1/Comments_on...pdf

- [18] MASTROCINQUE G., Nuovo Cimento B 105, 1315 (1990) (*errata* : p. 1340, eq. (137) $\rightarrow \frac{\ln \sqrt{E_i E_f}}{\Delta E}$ doit se lire $\ln \frac{\sqrt{E_i E_f}}{\Delta E}$)

- [19] MASTROCINQUE G. and QUARTIERI J., *Lett. Nuovo Cimento* 33 N. 8, 227 (1982)
- [20] MASTROCINQUE G., *Nuovo Cimento B* 91, 179 (1986)
- [21] BOLTZMANN L., *Ann. der. Physik* 57, 773 (1896)
- [22] HUAN A., *Lecture notes on Statistical Mechanics*, School of Phys. and Math. Scs, Nanyang Technological University, Singapore
- [23] LANDAU L., LIFCHITZ E. e PITAEVSKIJ L., *Fisica Statistica Ch. XII*, Editori Riuniti-MIR, Moscow (1986)
- [24] SAHA A., LAHIRI S. and JAYANNAVAR A. M., *Phys. Rev. E* 80, 011117 (2009)
- [25] CHAMBERLIN R. V. and Wolf G. H., *Eur. Phys. J. B* 67, 495 (2009)
- [26] BUSTAMANTE C., LIPHARDT J., and RITORT F., *Phys. Today* 58(7), 43 (2005)
- [27] DENUR J., *Found Phys* 37, 1685 (2007)
- [28] RICHERT R., *J. Phys. Condens. Matter* 14, R703 (2002)
- [29] HILL T. L., *Nano Lett.* 1, 111 (2001)
- [30] DIXIT. P. D., arXiv :1210.3015v7 [cond-mat.stat-mech] (2013)
- [31] KORENMAN V., *J. Appl. Phys.* 57, 3000 (1985)
- [32] STEINSVOLL O. and RISTE T., *Hyperfine Interactions* 31, 267 (1986)
- [33] OUDET X., *Ann. de la Fond. L. de Broglie* 12, 11 (1987)
- [34] OUDET X., *Ann. de la Fond. L. de Broglie* 31, no 1, 53 (2006)
- [35] OUDET X., *Ann. de la Fond. L. de Broglie* 29, no 4, 733 (2004)
- [36] OUDET X., *J. Mag. Mag. Mat.* 98, 298 (1991)
- [37] OUDET X., *Ann. de la Fond. L. de Broglie* 25, 269 (2000)
- [38] CAMPISI M., ZHAN F. and HÄNGGI P., arXiv :1206.6330v2 [cond-mat.stat-mech] (2012)
- [39] BLOCH F., *Zeits. f. Phys.* 74, 295 (1932)
- [40] WIGNER E., *Phys. Rev.* 40, 749 (1932)
- [41] BADIALI J. P., *J. Phys. A. : Mat. Gen.* 38, 2835 (2005)
- [42] MASTROCINQUE G., *Ann. de la Fond. L. de Broglie* 38, 83 (2013)
- [43] LANDAU L. e LIFCHITZ E., *Meccanica Quantistica* p. 141, Boringhieri ed., Torino (1969)
- [44] SAMY H. A., *Egypt. J. Sol.* 23 (2), 217 (2000)
- [45] MASTROCINQUE G., *Comm. to XCIX Congr. SIF*, Trieste (2013)
- [46] MASTROCINQUE G., http://www.fedoa.unina.it/8487/1/Inelastic_transitions...pdf
- [47] MASTROCINQUE G., *Nuovo Cimento B* 111, 19 (1996)

- [48] SMITH D. A., GRING M., LANGEN T., KUHNERT M., RAUER B., GEIGER R., KITAGAWA T., MAZETS I., DEMLER E. and SCHMIED-MAYER J., New J. Phys. 15, 075011 (2013)

(Manuscrit reçu le 24 juillet 2014)