

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Sur l'introduction de l'énergie libre dans la Thermodynamique cachée des particules.* Note (*) de M. **LOUIS DE BROGLIE**.

L'auteur introduit dans la Thermodynamique cachée des particules une notion d'énergie libre convenablement définie et en fait des applications.

Dans des Notes antérieures ⁽¹⁾, nous avons introduit les principes d'une Thermodynamique de la particule isolée qu'on peut aussi appeler « Thermodynamique cachée des particules ». Or, dans une Note récente ⁽²⁾, M. Georges Lochak a signalé qu'il y aurait intérêt à introduire dans cette thermodynamique la notion d'énergie libre. Mais cette introduction doit se faire d'une manière qui doit être bien précisée et c'est l'objet de la présente Note.

Désignons par q la quantité de chaleur cédée à une particule par le thermostat caché et par Q le potentiel quantique de cette particule. Les formules de notre thermodynamique nous donnent dans le système propre de la particule

$$(1) \quad S = S_0 - k \frac{M_0}{m_0} = S_0 - k - \frac{kQ}{m_0 c^2} = S_0 - k - \frac{Q}{T},$$

d'où

$$(2) \quad \partial q = -T \partial S = \partial Q.$$

Il est essentiel de remarquer que, malgré leur égalité, les grandeurs ∂q et ∂Q ont des sens physiques très différents : en effet, ∂q est la quantité de chaleur échangée entre le thermostat caché et la particule tandis que ∂Q est la variation de la masse propre de cette particule qui en résulte. La chaleur q circule uniquement entre le thermostat et la particule et n'intervient aucunement dans la dynamique de la particule et ses échanges d'énergie avec l'extérieur.

L'énergie de la particule peut s'écrire

$$(3) \quad W = m_0 c^2 + E_c + V + Q,$$

où V est l'énergie potentielle classique et E_c l'énergie cinétique $[(M_0 c^2 / \sqrt{1 - \beta^2}) - M_0 c^2]$ qui, à l'approximation newtonienne, se réduit à $(1/2)m_0 v^2$, v étant la vitesse définie par la formule du guidage. Soit $\mathfrak{E}$ le travail extérieur, c'est-à-dire l'énergie fournie par la particule au milieu extérieur. Si nous posons, par définition,

$$(4) \quad U = E_c + V,$$

la conservation de l'énergie nous impose d'écrire

$$(5) \quad \delta \mathfrak{E} = - \delta(U + Q)$$

et si nous adoptons comme définition de l'énergie libre,

$$(6) \quad F = U - TS,$$

nous avons

$$(7) \quad \delta \mathfrak{E} = - \delta(U + Q) = - \delta(U - TS) = - \delta F.$$

Nous retrouvons donc la formule classique $\delta \mathfrak{E} = - \delta F$: elle entraîne que l'état le plus stable correspond à la valeur minimale de F .

Mais nous devons remarquer que la définition adoptée pour l'énergie libre n'est pas identique à celle qui est adoptée par la Thermodynamique usuelle. Dans celle-ci, en effet, on considère un corps qui contient une énergie mécanique et calorifique *totale* U et qui peut échanger avec l'extérieur de la chaleur et du travail. On est alors amené à écrire

$$(8) \quad \delta U = \delta q - \delta \mathfrak{E}$$

δq étant ici la chaleur *reçue* de l'extérieur par le corps et $\delta \mathfrak{E}$ le travail qu'il *fournit* à l'extérieur. En posant

$$(9) \quad F = U - TS,$$

on obtient pour une transformation réversible

$$(10) \quad \delta \mathfrak{E} = - \delta(U - TS) = - \delta F.$$

Mais, dans le problème que nous étudions, les choses sont différentes. Nous avons une particule dont l'énergie est donnée par la formule (3); cette particule est en contact avec un milieu extérieur auquel elle ne peut emprunter ou fournir que du travail (énergie mécanique non désordonnée), mais elle est aussi en contact avec le thermostat caché auquel elle ne peut donner ou emprunter que de la chaleur avec variation correspondante de sa masse propre. La conservation doit être valable pour les échanges d'énergie entre la particule et le milieu extérieur, abstraction faite de la présence du thermostat caché qui ne peut intervenir dans ces échanges et dont la présence se manifestera seulement dans nos calculs par la nécessité de prendre des moyennes sur la position de la particule.

C'est ainsi que nous avons été amené à prendre pour U la définition (4) qui est différente de la définition thermodynamique usuelle puisque cette grandeur ne représente pas la totalité de l'énergie du système considéré. Et, quand nous avons posé $F = U - TS$, nous avons obtenu une définition de l'énergie libre qui diffère de celle de la Thermodynamique classique, d'abord parce que U n'a pas la même définition dans les deux théories et aussi parce que S n'est pas l'entropie du système considérée (la parti-

cule ne contenant pas de chaleur sous forme d'énergie moléculaire désordonnée), mais est celle du thermostat caché qui, lui, est un réservoir de chaleur.

Bref, la raison essentielle de la différence qui existe entre les formules (7) et (10) malgré l'identité de leurs aspects est qu'une particule n'est pas un corps macroscopique contenant de la chaleur sous forme d'agitation moléculaire interne.

Nous allons maintenant donner quelques exemples d'application de nos formules.

a. Électron dans un atome d'hydrogène. — Pour simplifier, nous considérerons seulement le cas des états complètement stationnaires de l'atome H où la vitesse de guidage v est nulle. On a alors $U=V=-(e^2/r)$. Or j'ai pu démontrer ⁽³⁾ qu'en théorie de la double solution, le théorème du Viriel s'écrit

$$(11) \quad 2(\overline{E_c + Q}) - \overline{(\vec{r}, \overrightarrow{\text{grad } V})} = 0,$$

ce qui donne ici, avec $E_c = 0$ et $-\overline{(\vec{r}, \overrightarrow{\text{grad } V})} = V$,

$$(12) \quad \overline{V} + 2\overline{Q} = 0.$$

Les moyennes sont prises en $|\psi|^2$, c'est-à-dire sur les fluctuations Bohm-Vigier.

Comme dans les états quantifiés $V + Q = \text{Cte}$ quelle que soit la position de la particule, nous avons

$$(13) \quad \partial(V + Q) = \partial(\overline{V} + \overline{Q}) = \frac{1}{2}\partial\overline{V} = -\partial\overline{Q} = T\partial\overline{S}.$$

On voit aisément que, pour les transitions avec émission d'énergie, on a $\partial\overline{V} < 0$ et, par suite, $\partial\overline{Q} > 0$. D'où pour ces transitions,

$$(14) \quad \partial\overline{\mathfrak{E}} = -\partial(U + Q) = -\frac{1}{2}\partial V = \partial\overline{Q}.$$

La diminution $-\partial V$ de l'énergie potentielle compense donc à la fois la production du travail extérieur et l'augmentation $\partial\overline{Q}$ de l'énergie de masse propre. On voit que la conservation de l'énergie oblige ici l'entropie S à diminuer. La stabilité des états est donc déterminée par la diminution de l'énergie libre F et non par l'augmentation de l'entropie, ce qui paraît conforme aux conceptions de M. Lochak.

Naturellement, s'il y a apport d'énergie extérieure ($\partial\overline{\mathfrak{E}} < 0$), $V + Q$ augmente, l'augmentation de V provenant à la fois de l'apport d'énergie extérieure et de la diminution de l'énergie de masse propre Q accompagnée d'une augmentation de l'entropie S .

b. Cas de l'oscillateur linéaire harmoniques. — Dans les états stationnaires de l'oscillateur linéaire harmonique, la phase φ de l'onde ne dépend que du temps et la vitesse de guidage $\vec{v} = -(1/m)\overrightarrow{\text{grad } \varphi}$ est nulle. Quant

à l'énergie potentielle, elle a la forme $V = (1/2)Kx^2$. On a donc $U = V = (1/2)Kx^2$. Or le théorème du Viriel (11) nous donne ici

$$(15) \quad \bar{Q} = \bar{V}.$$

On peut donc écrire

$$(16) \quad U + Q = V + Q = \bar{V} + \bar{Q} = 2\bar{V} = 2\bar{Q}$$

et

$$(17) \quad \partial \mathfrak{E} = -\partial(U + Q) = -\partial(U - TS) = -2\partial\bar{V} = -2\partial\bar{Q};$$

quand l'oscillateur émet de l'énergie vers l'extérieur, les deux potentiels V et Q diminuent en moyenne de la même quantité. Contrairement à ce qui se passe dans le cas de l'atome H , la diminution de V s'accompagne d'une augmentation de S , mais il y a toujours diminution de $F = U - TS$.

c. Cas d'une particule qui n'échange pas d'énergie avec l'extérieur. — Nous étudierons enfin le cas d'une particule en dehors de tout champ ($V = 0$) qui n'échange aucune énergie avec l'extérieur. Ses variations d'énergie correspondront donc seulement à des variations de sa masse propre dues à des emprunts ou à des cessions de chaleur au thermostat caché et ici nous devons nous attendre à voir les états stables de la particule correspondre aux maximums de l'entropie S .

Nous allons comparer deux états de même énergie de la particule : l'un, l'état m , où l'onde ψ est assimilable à une onde monochromatique plane, l'autre, l'état s , où l'onde ψ est une superposition d'ondes planes monochromatiques de même fréquence. Dans l'état m , Q est nul et F_m se réduit à l'énergie cinétique. Dans l'état s , Q n'est pas nul et l'on peut démontrer que $\bar{Q}_s > 0$. Comme l'énergie $E_c + Q$ reste constante, nous avons dans les deux cas $F = E_c + Q = \bar{E}_c + \bar{Q} > 0$. Mais puisque, par hypothèse, le travail extérieur $\mathfrak{E}$ est nul, nous avons pour la transition $s \rightarrow m$

$$(18) \quad \partial_{sm} F = \partial_{sm} \bar{E}_c + \partial_{sm} \bar{Q} = 0,$$

d'où

$$(19) \quad \partial_{sm} \bar{Q} = -T \partial_{sm} S = -\bar{Q}_s < 0$$

et, par suite,

$$(20) \quad \partial_{sm} \bar{S} > 0, \quad \partial_{sm} \bar{E}_c > 0.$$

Ainsi, lors de la transition $s \rightarrow m$, il y a à la fois augmentation de l'entropie S et de l'énergie cinétique. Pour une particule qui n'échange aucune énergie avec l'extérieur, les états « monochromatiques » m sont plus probables que les états de superposition s .

(*) Séance du 5 août 1963.

(¹) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 807 et 1052.

(²) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3601.

(³) *La théorie de la Mesure en Mécanique ondulatoire*, Gauthier-Villars, Paris, 1957, p. 76-77.