Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 37 (1964)
Heft: III

Artikel: Sur la généralité des équations maîtresses quantiques
Autor: Emch, Gérard
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-113484

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 02.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Sur la généralité des équations maîtresses quantiques

par **Gérard Emch**
Institut de Physique Théorique de l'Université, Genève

(15. XII. 63)

Abstract: The problem of general conditions of validity for a generalized master equation is investigated. The case of pure quantum mechanics is treated in details as well as the case of a quantum statistics in which the macroscopic observables form a classical system. It appears that all the master equations so obtained are identical in form. As the principal result we can assert that the physical conditions under which it is possible to derive rigorously a generalized master equation are of a generality comparable with that of the Schrödinger equation.

I. Introduction

Depuis une dizaine d'années, la mécanique statistique des phénomènes irréversibles jouit d'un regain d'intérêt; en particulier, un pas décisif a été accompli lors de la découverte d'une voie nouvelle menant, sous des hypothèses physiques très raisonnables, vers des équations (les «équations maîtresses généralisées») qui sont une extension de la célèbre équation de PAULI. Examinant un certain nombre de systèmes quantiques manifestant des propriétés d'irréversibilité, VAN HOVE a constaté que ceux-ci présentaient en particulier certaines propriétés communes de l'interaction connues depuis sous le nom de «*singularité diagonale*». Prenant alors ces propriétés comme hypothèses de départ, ce qui lui a permis d'éviter l'hypothèse de «chaos moléculaire» répétée, VAN HOVE est parvenu à déduire ses équations maîtresses généralisées. Devant le succès de cette méthode, confirmé encore par des travaux ultérieurs, ils est tentant de se demander si les conditions *suffisantes* de VAN HOVE sont aussi *nécessaires;* cette question suppose donc une démarche en sens inverse de celles de VAN HOVE et de ses successeurs. La solution de ce problème se décompose en deux étapes. Tout d'abord, il faut analyser les conditions sous lesquelles on peut déduire les équations, c'est-à-dire qu'il faut établir le domaine de validité de ces équations dans le cadre de la mécanique statistique quantique. Cet article se propose de répondre à ces questions préliminaires en vue de pouvoir aborder la seconde étape, à savoir l'étude des causes de l'irréversibilité et de leurs conséquences sur les propriétés de l'«interaction». La justification de tout le formalisme des équations maîtresses, l'utilité et l'interprétation de ses équations devraient alors pouvoir être démystifiées.

II. Équation maîtresse généralisée en mécanique quantique

1. *Préliminaires*

En réarrangeant les arguments de SWENSON[1]), on peut s'affranchir de la circonstance suivante: la base utilisée pour écrire l'équation maîtresse est construite sur les vecteurs propres d'un hamiltonien non-perturbé; le formalisme développé par SWENSON est en principe indépendant d'un calcul de perturbation; il est par conséquent naturel d'envisager une extension dans laquelle *on élimine toute référence à une séparation de l'hamiltonien en parties perturbée et non-perturbée.* Cette extension forme l'objet de cette partie II; son intérêt réside surtout dans le fait que cette possibilité de *choisir arbitrairement* la base est essentielle en mécanique statistique (voir partie III); accessoirement, on notera que la mécanique quantique présente un fait nouveau par rapport à la mécanique classique, à savoir: si A est une observation qui «détermine complètement» l'état du système (par là, on entend, en mécanique classique, que l'observation porte sur tous les degrés de liberté internes du système, et, en mécanique quantique, que le spectre de A est non-dégénéré), alors l'entropie S_A exprimant le manque de connaissance[2]) sur A est constante au cours du temps pour un système classique cependant que, pour un système quantique, elle peut augmenter[3]); cette question pourrait être traitée quantitativement au moyen du formalisme développé ici.

Le contexte dans lequel se situe la recherche d'une équation maîtresse en mécanique quantique sera tout d'abord rappelé avec suffisamment de détails pour pouvoir servir d'appui à la généralisation statistique.

Soit $\{\alpha\}$ un système quelconque de vecteurs orthonormés à 1, complet dans l'espace de HILBERT du système physique consideré; un vecteur φ quelconque de cet espace sera écrit:

$$\varphi = \sum_{\alpha} \varphi_\alpha \, \alpha \quad \text{où} \quad \varphi_\alpha = (\alpha, \varphi) \,,$$

soit 0 une observable quelconque, l'évolution au cours du temps de sa valeur moyenne pour un état initial φ sera donnée par:

$$(\varphi^t, 0\, \varphi^t) = (\varphi, 0^t\, \varphi) = \sum_{\alpha', \alpha''} \varphi^*_{\alpha'} \, \varphi_{\alpha''} \, 0^t_{\alpha'\alpha''} \,,$$

développons encore:

$$0^t_{\alpha'\alpha''} = \sum_{\alpha, \beta} 0_{\alpha\beta} \, U^{-t}_{\alpha'\alpha} \, U^t_{\beta\alpha''}$$

où U^t est l'opérateur unitaire d'évolution; on supposera, pour simplifier l'écriture, que les observables considérées ont un spectre discret; cette restriction n'est pas essentielle, mais elle s'avèrera adéquate dans le formalisme statistique. Si de plus, A est diagonale dans la base choisie, on a:

$$A^t_{\alpha'\alpha''} = \sum_{\alpha} A(\alpha) \, U^{-t}_{\alpha'\alpha} \, U^t_{\alpha\alpha''}$$

où

$$A(\alpha) \equiv A_{\alpha\alpha} \,,$$

ainsi, l'évolution de $\langle A^t \rangle_\varphi$ est complètement connue lorsqu'on connait celle de:

$$Z^t_{\alpha\alpha'\alpha''} \equiv U^{-t}_{\alpha'\alpha}\, U^t_{\alpha\alpha''}\,.$$

On donne alors à Z^t une forme qui permettra de le traiter plus facilement. On sait que H étant un opérateur *borné* et auto-adjoint (on ne fait pas d'autres hypothèses sur H), D un domaine connexe dans le plan complexe, tel que le spectre de H, noté $Sp(H)$, soit entièrement contenu dans l'intérieur de D, $f(l)$ une fonction analytique dans D, Γ un contour rectifiable fermé contenu dans D et entourant $Sp(H)$, et enfin R^l est l'opérateur borné, défini comme l'inverse de $(H - l\,I)$ pour toute valeur complexe l hors de $Sp(H)$, alors

$$f(H) = -\frac{1}{2\,i\,\pi} \oint_\Gamma f(l)\, R^l\, dl$$

en particulier, $f(l) = \exp(-\,i\,l\,t)$ est analytique dans le plan complexe tout entier et on a donc, pour tout contour Γ entourant $Sp(H)$:

$$U^t = -\frac{1}{2\,i\,\pi} \oint_\Gamma \exp(-\,i\,l\,t)\, R^l\, dl$$

de plus, $Sp(H)$ étant borné, R^l tend vers zéro lorsque l, en valeur absolue, tend vers l'infini; on peut, par conséquent, déformer le contour Γ de telle sorte qu'on obtienne (*pour t non-nul*):

$$U^t = \frac{s(t)}{2\,i\,\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i(E+i\eta')t}\, R^{(E+i\eta')}\, dE$$

où: $s(t)$ est le signe de t, $\eta' = s(t)\,\eta$, avec η est un nombre positif, non-nul, aussi petit qu'on veut; après avoir posé:

$$Z^{ll'}_{\alpha\alpha'\alpha''} \equiv R^l_{\alpha'\alpha}\, R^{l'}_{\alpha\alpha''}\,, \tag{1}$$

on peut donc écrire (*pour t non-nul*):

$$Z^t_{\alpha\alpha'\alpha''} = (2\,\pi)^{-2} \int_{-\infty}^{+\infty} dE_1 \int_{-\infty}^{+\infty} dE_2 \exp\left[i(E_1 - E_2 - 2\,i\,\eta')\,t\right] Z^{E_1 - i\eta',\, E_2 + i\eta'}_{\alpha\alpha'\alpha''}\,,$$

en faisant le changement de variables

$$2\,E = E_1 + E_2\,; \quad 2\,E' = E_1 - E_2\,,$$

on obtient:

$$Z^t_{\alpha\alpha'\alpha''} = \int_{-\infty}^{+\infty} dE\; Z^{E,t}_{\alpha\alpha'\alpha''} \tag{2}$$

avec:

$$Z^{E,t}_{\alpha\alpha'\alpha''} = \frac{1}{2\,\pi^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dE' \exp\left[2\,i\,(E' - i\,\eta')\,t\right] Z^{E+E'-i\eta',\, E-E'+i\eta'}_{\alpha\alpha'\alpha''}\,. \tag{3}$$

Une équation intégrodifférentielle linéaire pour Z^t n'a pas encore été obtenue, bien qu'il ne semble pas y avoir d'objection de principe à cela; une telle équation existe en revanche déjà[4][6] pour $Z^{E,t}$; en effet, lorsqu'on calcule la dérivée temporelle de $Z^{E,t}$, il apparait dans l'intégrant un terme de la forme

$$(l - l')\, Z^{ll'} \quad \text{avec} \quad l = E + E' - i\,\eta'\,; \quad l' = E - E' + i\,\eta'\,;$$

l'équation d'évolution pour $Z^{E,t}$ peut alors être obtenue comme conséquence mathématique de l'équation centrale:

$$(l - l')\, Z^{ll'}_{\alpha\alpha'\alpha''} = \tilde{S}^{ll'}_{\alpha\alpha'\alpha''} - i \sum_{\beta} [\tilde{W}^{ll'}_{\alpha\beta}\, Z^{ll'}_{\beta\alpha'\alpha''} - \tilde{W}^{ll'}_{\beta\alpha}\, Z^{ll'}_{\alpha\alpha'\alpha''}]\,, \tag{4}$$

où $\tilde{S}$ et $\tilde{W}$ seront définies dans la suite; cette relation est formellement identique à la réunion des équations (S.27) et (S.39)[1]; toutefois, celles-ci n'ont été obtenues par SWENSON que dans le cas où les indices $\{(\alpha)\}$ se réfèrent au système des vecteurs propres d'un certain hamiltonien non-perturbé; c'est cette restriction qu'on se propose de lever maintenant.

2. *Déduction de la relation* (4)

Considérons l'opérateur résolvant R^l pour les valeurs de l hors de l'axe réel, ceci suffit pour pouvoir effectuer le programme esquissé dans l'introduction. Séparons alors R^l en deux opérateurs D^l et N^l respectivement diagonal et hors-diagonal dans la base $\{\alpha\}$:

$$R^l \equiv D^l + N^l \quad \text{avec}$$

$$D^l_{\alpha\alpha'} \equiv R^l_{\alpha\alpha}\, \delta_{\alpha\alpha'} \equiv D^l(\alpha)\, \delta_{\alpha\alpha'}\,;$$

pour un vecteur f quelconque de l'espace de HILBERT $\mathfrak{H}$ du système considéré, formons:

$$f(l) = (f, R^l f)\,;$$

en utilisant la relation de HILBERT:

$$(l - l')\, R^l R^{l'} = R^l - R^{l'}\,,$$

il est facile de voir que:

$$\mathrm{Im}\,[f(l)] = \mathrm{Im}\,(l)\, \|\, R^l f \|\,,$$

et comme:

$$\|\, R^l f \| = 0 \quad \text{entraîne} \quad f = 0\,,$$

on en déduit que pour tout vecteur non-nul de $\mathfrak{H}$ et pour tout l situé hors de l'axe réel, on a que $\mathrm{Im}[f(l)]$ est différent de zéro; cela implique que $D^l(\alpha)$ est différent de zéro pour tout α et tout l hors de l'axe réel; comme D^l est de plus diagonal, on en déduit que D^l admet un inverse pour tout l hors de l'axe réel. Formons alors l'opérateur hors-diagonal:

$$U^l \equiv (D^l)^{-1}\, N^l\, (D^l)^{-1}\,,$$

dont les éléments sont donc:

$$U^l_{\alpha\alpha'} = N^l_{\alpha\alpha'}/D^l(\alpha)\, D^l(\alpha')\,;$$

on peut alors écrire, suivant en cela SWENSON[1]):

$$R^l = D^l + D^l\, U^l\, D^l\,.$$

En remplaçant ceci dans la définition (1):

$$Z^{ll'}_{\alpha\alpha'\alpha''} = D^l(\alpha)\, D^{l'}(\alpha)\, \delta_{\alpha\alpha'}\, \delta_{\alpha\alpha''} + D^l(\alpha)\, D^{l'}(\alpha)\, K^{ll'}_{\alpha\alpha'\alpha''}\, D^l(\alpha')\, D^{l'}(\alpha'') \tag{5'}$$

où

$$K^{ll'}_{\alpha\alpha'\alpha''} \equiv U^l_{\alpha'\alpha}\, U^{l'}_{\alpha\alpha''} + [D^{l'}(\alpha)\, U^{l'}_{\alpha'\alpha''}\, \delta_{\alpha\alpha'} + D^l(\alpha)\, U^l_{\alpha'\alpha''}\, \delta_{\alpha\alpha''}]/D^l(\alpha)\, D^{l'}(\alpha)\,,$$

ce qu'on pourra écrire symboliquement:

$$Z^{ll'} = D^l\, D^{l'} + D^l\, D^{l'}\, K^{ll'}\, D^l\, D^{l'}\,. \tag{5}$$

Cette notation, employé dans les relations (5), (7) et (8) et dont la clé est donnée par comparaison des équations (5) et (5'), doit être comprise comme une généralisation à trois indices de la notation matricielle: la règle principale est que si une grandeur à trois indices est multipliée à gauche par une grandeur à deux indices (matrice!), les règles ordinaires du calcul matriciel sont applicables:

$$(D^l\, K^{ll'})_{\alpha\alpha'\alpha''} = \sum_\beta D^l_{\alpha\beta}\, K^{ll'}_{\beta\alpha'\alpha''} = D^l(\alpha)\, K^{ll'}_{\alpha\alpha'\alpha''}$$

(la seconde égalité étant due au fait que D^l est diagonal); en revanche, si on multiplie à droite, la règle suivante doit être suivie:

$$(K^{ll'}\, D^l\, D^{l'})_{\alpha\alpha'\alpha''} = \sum_{\beta,\gamma} K^{ll'}_{\alpha\beta\gamma}\, D^l_{\beta\alpha'}\, D^{l'}_{\gamma\alpha''} = K^{ll'}_{\alpha\alpha'\alpha''}\, D^l(\alpha')\, D^{l'}(\alpha'')\,.$$

Définissons encore:

$$X^{ll'}_{\alpha\alpha'} \equiv Z^{ll'}_{\alpha\alpha'\alpha'} = R^l_{\alpha'\alpha}\, R^{l'}_{\alpha\alpha'}\,,$$
$$J^{ll'}_{\alpha\alpha'} \equiv K^{ll'}_{\alpha\alpha'\alpha'} = U^l_{\alpha'\alpha}\, U^{l'}_{\alpha\alpha'}\,.$$

Pour $\alpha' = \alpha''$, la relation (5') se réduit alors à une expression qu'on peut écrire, sous la forme condensée issue de (5):

$$X^{ll'} = D^l\, D^{l'} + D^l\, D^{l'}\, J^{ll'}\, D^l\, D^{l'}\,; \tag{6}$$

on remarque que la notation considérée ici se réduit à la notation matricielle habituelle, où $X^{ll'}$, D^l et $J^{ll'}$ sont considérés comme des opérateurs dans l'espace de HILBERT. Considérons enfin les quantités $S^{ll'}_{\alpha\alpha'\alpha''}$ définies formellement par:

$$(I + J^{ll'}\, D^l\, D^{l'})\, S^{ll'} \equiv I + K^{ll'}\, D^l\, D^{l'}\,; \tag{7}$$

effectivement, ce système d'équations linéaires ne définit les $S^{ll'}$ (et cela de manière unique!) que si l'opérateur $(I + J^{ll'}\, D^l\, D^{l'})$ admet un inverse; en vertu de la relation (6), cette condition est équivalente à la condition d'existence d'un inverse

pour $X^{ll'}$; imposer cette condition pour toutes les valeurs de l et l' constituerait une restriction extrêmement sévère et d'ailleurs superflue; en effet, d'après ce qui a été dit dans l'introduction, il suffit d'imposer l'existence de l'inverse de $X^{ll'}$ pour l et l' situées respectivement de part et d'autre, et aussi près que l'on veut, de l'axe réel; cette condition, beaucoup moins restrictive, est essentielle pour que l'équation maîtresse qu'on obtiendra formellement ait effectivement un sens, et cela d'autant plus qu'on retrouvera cette condition dans la définition des $W^{ll'}$ (voir ci-dessous et aussi [8])).

En multipliant à gauche l'équation (7) par $D^l D^{l'}$, on obtient:

$$X^{ll'} S^{ll'} = Z^{ll'} ; \tag{8}$$

cette relation permet ainsi d'exprimer les $Z^{ll'}_{\alpha\alpha'\alpha''}$ comme combinaisons «linéaires» (pour le sens à donner à ce mot, voir les dernières remarques du paragraphe 3) des $X^{ll'}_{\alpha\beta}$, les coefficients de ces combinaisons «linéaires» étant les $S^{ll'}_{\beta\alpha'\alpha''}$ définis par la relation (7). La relation (4) qu'on cherche à établir étant aussi une relation «linéaire» entre les $Z^{ll'}$, il suffit par conséquent, pour l'obtenir, de connaître l'équation correspondante en $X^{ll'}$; c'est cette dernière (l'équation (12) ci-dessous) qu'on va établir maintenant. A cet effet, reprenons la relation (6):

$$X^{ll'} = (I + D^l D^{l'} J^{ll'}) D^l D^{l'} , \tag{6a}$$

$$X^{ll'} = D^l D^{l'} (I + J^{ll'} D^l D^{l'}) ; \tag{6b}$$

définissons alors formellement les quantités $W^{ll'}_{\alpha\alpha'}$ par:

$$W^{ll'} (I + D^l D^{l'} J^{ll'}) \equiv J^{ll'} \tag{9a}$$

ou, explicitement:

$$W^{ll'} = J^{ll'} (I + D^l D^{l'} J^{ll'})^{-1} , \tag{9b}$$

qu'on peut développer, toujours formellement, en:

$$W^{ll'} = J^{ll'} - J^{ll'} D^l D^{l'} J^{ll'} + J^{ll'} D^l D^{l'} J^{ll'} D^l D^{l'} J^{ll'} - \cdots . \tag{9c}$$

La définition (9a) et ses transformations n'ont effectivement de sens que si l'opérateur $(I + D^l D^{l'} J^{ll'})$ admet un inverse, ce qui revient à dire, en vertu de la relation (6), que $X^{ll'}$ lui-même admet un inverse; on retrouve donc ici la condition déjà rencontrée lors de la définition des $S^{ll'}$. De (9b) et (6a), on tire:

$$W^{ll'} X^{ll'} = J^{ll'} D^l D^{l'} , \tag{9d}$$

ce qu'on peut introduire dans (6b):

$$X^{ll'} = D^l D^{l'} (I + W^{ll'} X^{ll'}) \tag{10}$$

en faisant alors usage de:

$$(l - l') \sum_{\alpha'} X^{ll'}_{\alpha\alpha'} = D^l(\alpha) - D^{l'}(\alpha) \equiv F^{ll'}(\alpha)$$

qui est une conséquence immédiate de la relation de HILBERT, on trouve à partir de (10):

$$F^{ll'}(\alpha) = (l - l')\, D^l(\alpha)\, D^{l'}(\alpha) + D^l(\alpha)\, D^{l'}(\alpha) \sum_\beta W^{ll'}_{\alpha\beta}\, F^{ll'}(\beta) \tag{11}$$

en remarquant que $F^{ll'}(\alpha)$ est antisymétrique en l et l' et que:

$$(W^{ll'})^T = W^{l'l}$$

(car il en est, par définition, de même pour $J^{ll'}$), on peut alors récrire la relation (11) où le dernier terme est remplacé par:

$$-\, i\, D^l(\alpha)\, D^{l'}(\alpha) \sum_\beta \tilde{W}^{ll'}_{\beta\alpha}\,;$$

on a posé:

$$\tilde{W}^{ll'} \equiv i\, F^{ll'}\, W^{ll'}\,;$$

en comparant alors la relation (11) ainsi transformée et la relation (10) dont elle est issue, on obtient:

$$(l - l')\, X^{ll'}_{\alpha\alpha'} = F^{ll'}(\alpha)\, \delta_{\alpha\alpha'} - i \sum_\beta [\tilde{W}^{ll'}_{\alpha\beta}\, X^{ll'}_{\beta\alpha'} - \tilde{W}^{ll'}_{\beta\alpha}\, X^{ll'}_{\alpha\alpha'}] \tag{12}$$

qui n'est donc qu'une manière différente d'écrire la relation (10). Il suffit alors d'introduire cette relation dans (8) pour obtenir immédiatement la relation (4) recherchée, où

$$\tilde{S}^{ll'}_{\alpha\alpha'\alpha''} \equiv F^{ll'}(\alpha)\, S^{ll'}_{\alpha\alpha'\alpha''}\,.$$

3. *Premières conclusions*

On sait[1]) qu'une fois qu'on possède la relation (4), le passage à l'équation maîtresse généralisée qui gouverne l'évolution de $Z^{E,t}$ n'est plus qu'une conséquence mathématique. On peut par conséquent affirmer que les seules conditions supplémentaires qu'on a imposées au système pour pouvoir déduire rigoureusement l'équation maîtresse généralisée à partir de l'équation de SCHRÖDINGER sont:

(i) H énergie (totale) du système, est un opérateur borné,
(ii) $X^{ll'}$ admet un inverse partout où on l'utilise.

On remarquera que la condition (i) est aussi supposée par VAN HOVE[4]) et son école; une généralisation à H non-borné n'est pas exclue, mais il faudrait alors imposer des conditions plus particulières sur H ou sur les états considérés. Quant à la condition (ii), il nous suffira d'indiquer que d'une part, quoique passée sous silence, cette condition est tout aussi indispensable qu'ici dans le travail de SWENSON[1]), et que d'autre part, elle remplace de manière concise les hypothèses de convergence qu'on est obligé de faire, au moins implicitement, dans les développements en série habituels[4])[6]). Il faut voir que les relations (4), (8) et (12) sont des relations entre nombres et non des relations entre variables: on n'affirme pas que les coefficients de ces «combinaisons linéaires» sont indépendants des X, respectivement des Z; le terme de «relations linéaires» est donc abusif au sens strict; cette remarque conduit à poser la question de la signification, et donc de la justification des équa-

tions maîtresses elles-mêmes; cette question ne peut trouver sa réponse que lorsqu'on commence à évaluer les solutions des équations obtenues (voir par exemple [5])); il apparait alors qu'il est beaucoup plus facile d'évaluer les quantités directement liées à W que celles qui le sont à X. Il est d'autre part important de remarquer que X, W, etc., bien qu'écrits sous forme opératorielle, dépendent essentiellement de la base à partir de laquelle ils sont définis.

III. Transposition en mécanique statistique

4. *Enoncé du problème*

Le but de cette troisième partie est d'introduire explicitement les «macrocellules» de la mécanique statistique quantique et de déduire, dans ces conditions, une équation maîtresse généralisée qui sera formellement identique à celle de la première partie.

Considérons pour cela le modèle mathématique suivant: soient $\mathfrak{H}$ un espace de HILBERT, $\{E_\triangle\}$ une partition de $\mathfrak{H}$ en sous-espaces orthogonaux et $\{A\}$ l'ensemble des opérateurs auto-adjoints de la forme

$$A = \sum_\triangle A(\triangle)\, E_\triangle\,,$$

où les $A(\triangle)$ sont des nombres réels quelconques.

On prétend que ce formalisme décrit de manière adéquate la situation rencontrée en mécanique statistique quantique lorsqu'on donne, d'un *système «macroscopique» classique*, une *description «microscopique» quantique:* $\mathfrak{H}$ est l'espace de HILBERT attaché à la *description microscopique*, $\{A\}$ est l'ensemble (commutatif!) des *observables macroscopiques* et $\{E_\triangle\}$ est l'équivalent, en mécanique statistique quantique des «macrocellules» de la mécanique statistique classique; les observables macroscopiques sont les seules sur lesquelles peuvent porter les *mesures*. (Il est instructif de comparer le formalisme décrit ici avec celui d'une mécanique quantique avec règles de supersélection). On pourrait objecter que la mécanique statistique quantique décrite ici est très particulière et on peut effectivement en envisager des généralisations; on pourrait, par exemple, supposer que certaines au moins des observables macroscopiques ont un spectre continu, ou qu'elles ne commutent pas nécessairement toutes entre elles. Toutefois, les raisons pour lesquelles on a choisi tout de même cette forme particulière sont les suivantes:

(i) le modèle semble suffisamment réaliste,
(ii) il paraît suffisamment général pour permettre une étude quantitative des phénomènes irréversibles et de leurs causes,
(iii) il est simple.

On notera enfin que tout état préparé au moyen seulement des observables macroscopiques est décrit par un «opérateur de densité» de la forme:

$$W = \sum_\triangle p_\triangle\, W_\triangle \quad \text{avec} \quad p_\triangle \geqslant 0\,; \quad \sum_\triangle p_\triangle = 1\,,$$

$$W_\triangle \equiv E_\triangle / N_\triangle \quad \text{où} \quad N_\triangle \equiv Tr E_\triangle\,.$$

$N_\triangle$ est supposé fini; ceci exprime qu'on peut attribuer, et c'est ce qu'on fait pour les «états macroscopiques», une probabilité a priori uniforme aux états purs qui appartiennent à la même macrocellule; on a:

$$Tr\, W_\triangle = Tr\, W = 1\,,$$
$$W_\triangle^* = W_\triangle\,; \quad W^* = W\,,$$
$$W_\triangle^2 \leqslant W_\triangle\,; \quad W^2 \leqslant W\,.$$

Le cas où les macrocellules sont toutes de dimension 1 correspond à la situation étudiée dans la première partie; le fait qu'on n'impose pas que toutes les macrocellules aient la même dimension implique que les propriétés de symétries (par exemple sur W) rencontrées dans la première partie, devront être transposées avec soin au cas qui nous intéresse maintenant. La question qu'on se pose s'énonce alors ainsi: étant donné un état macroscopique W^0, comment évoluent au cours du temps les valeurs moyennes des observables macroscopiques sur W^t, c'est-à-dire quel est le comportement de

$$\langle A\rangle_{W^t} \quad \text{avec} \quad W^t = U^t\, W^0\, U^{-t}\,,$$

étant de plus admis que l'opérateur d'évolution U^t est en général une symétrie[7]) de la description microscopique seulement? On laisse donc ouverte la possibilité que l'opérateur H de l'équation de SCHRÖDINGER microscopique ne soit pas une observable macroscopique. On verra plus loin que cette précaution est essentielle.

5. *L'équation maîtresse*

Considérons donc un état macroscopique

$$W \equiv \sum_{\triangle'} p_{\triangle'}\, W_{\triangle'}\,,$$

et l'évolution de la valeur moyenne d'une observable macroscopique:

$$\langle A\rangle_{W^t} \equiv \langle A^t\rangle_W = \sum_{\triangle'} p_{\triangle'}\, Tr\, A^t\, W_{\triangle'}\,,$$

où:

$$Tr\, A^t\, W_{\triangle'} \equiv \langle A^t\rangle_{\triangle'} = \sum_{\triangle} A(\triangle)\, P^t(\triangle, \triangle')\,,$$

avec

$$P^t(\triangle, \triangle') \equiv \langle U^{-t}\, E_\triangle\, U^t\rangle_{\triangle'}\,,$$

ainsi l'évolution de $\langle A\rangle_{W^t}$ sera complètement connue si on connait celle de $P^t(\triangle, \triangle')$; R^l étant, comme dans la première partie l'opérateur résolvant de H, générateur de U^t, définissons:

$$X^{ll'}(\triangle, \triangle') \equiv \langle R^l\, E_\triangle\, R^{l'}\rangle_{\triangle'}\,,$$

qui est lié à $P^t(\triangle, \triangle')$ par une relation intégrale identique à celle qui, dans l'introduction, liait $Z^{ll'}$ et Z^t; on peut alors suivre pas à pas le schéma indiqué dans ce pre-

mier paragraphe et introduire ainsi une quantité $P^{E,t}(\triangle, \triangle')$ (qui joue ici un rôle correspondant à celui que jouait $Z^{E,t}$) dont l'équation d'évolution («équation maîtresse généralisée») sera une conséquence mathématique d'une relation analogue à la relation (12), cas particulier de la relation centrale (4). C'est cette relation qu'on se propose de transposer maintenant en mécanique statistique, en suivant le même chemin que dans le paragraphe 2.

Définissons d'abord:

$$D^l \equiv \sum_{\triangle} \langle R^l \rangle_{\triangle} E_{\triangle} ; \quad N^l \equiv R^l - D^l ,$$

on remarque que $\langle N^l \rangle_{\triangle}$ est nul et que D^l admet un inverse; on peut alors définir:

$$U^l \equiv (D^l)^{-1} N^l (D^l)^{-1}$$

en substituant à R^l son expression en termes de D^l et U^l, dans la définition de $X^{ll'}(\triangle, \triangle')$, on obtient:

$$X^{ll'}(\triangle, \triangle') = D^l(\triangle) D^{l'}(\triangle) \delta_{\triangle\triangle'} + D^l(\triangle) D^{l'}(\triangle) J^{ll'}(\triangle, \triangle') D^l(\triangle') D^{l'}(\triangle') , \tag{13}$$

où:

$$D^l(\triangle) \equiv \langle R^l \rangle_{\triangle} ; \quad J^{ll'}(\triangle, \triangle') \equiv \langle U^l E_{\triangle} U^{l'} \rangle_{\triangle'} .$$

La relation (13) est la transposition en mécanique statistique de la relation (6). On peut à nouveau utiliser une notation condensée en imaginant que $X^{ll'}$, D^l et $J^{ll'}$ sont des opérateurs dans un espace dont les vecteurs de base sont dénombrés par $\triangle$. La relation (13) prend alors la forme de (6). On peut définir des $W^{ll'}(\triangle, \triangle')$ par des relations de la forme de (9a), (9b) ou (9c); la condition d'existence et d'unicité des nouveaux $W^{ll'}$ est que l'opérateur $X^{ll'}$, dont les éléments de matrice sont maintenant $X^{ll'}(\triangle, \triangle')$ admette un inverse, et cela, comme dans la première partie, pour toutes les valeurs de l et l' situées respectivement de part et d'autre (et aussi près qu'on veut) de l'axe réel.

On obtient ainsi directement l'équivalent statistique de la relation (10) qui s'écrit donc:

$$X^{ll'}(\triangle, \triangle') = D^l(\triangle) D^{l'}(\triangle) \delta_{\triangle\triangle'} + D^l(\triangle) D^{l'}(\triangle) \sum_{\triangle''} W^{ll'}(\triangle, \triangle'') X^{ll'}(\triangle'', \triangle') . \tag{14}$$

En se rapportant à sa définition, on vérifie que J satisfait à la relation:

$$N_{\triangle'} J^{ll'}(\triangle, \triangle') = N_{\triangle} J^{l'l}(\triangle', \triangle)$$

et par conséquent:

$$N_{\triangle'} W^{ll'}(\triangle, \triangle') = N_{\triangle} W^{l'l}(\triangle', \triangle) ,$$

de même, la relation de HILBERT a pour conséquence:

$$(l - l') \sum_{\triangle'} N_{\triangle'} X^{ll'}(\triangle, \triangle') = N_{\triangle} [D^l(\triangle) - D^{l'}(\triangle)] \equiv N_{\triangle} F^{ll'}(\triangle) .$$

De même que l'on peut passer de (10) à (12), on montre que (14) peut s'écrire:

$$\left.\begin{aligned}&(l-l')\,X^{ll'}(\triangle,\triangle')\\&=F^{ll'}(\triangle)\,\delta_{\triangle\triangle'}-i\sum_{\triangle''}[\tilde{W}^{ll'}(\triangle,\triangle'')\,X^{ll'}(\triangle'',\triangle')-\tilde{W}^{ll'}(\triangle'',\triangle)\,X^{ll'}(\triangle,\triangle')]\,,\end{aligned}\right\}\qquad(15)$$

où

$$\tilde{W}^{ll'}(\triangle,\triangle')\equiv i\,F^{ll'}(\triangle)\,W^{ll'}(\triangle,\triangle')\,.$$

De (15) suit mathématiquement l'équation maîtresse généralisée pour $P^{E,t}(\triangle,\triangle')$.

Lorsque tous les $N_\triangle$ sont égaux à 1, (15) se réduit à (12) comme on devait s'y attendre, car la seconde partie est effectivement un cas particulier ce de qui précède.

6. *Probabilité «semi-fine»*

Dans son Cours des HOUCHES[4]) en particulier, VAN HOVE déduit une équation maîtresse pour une probabilité semi-fine (ou «coarse-grained»), l'étape essentielle est à nouveau d'obtenir une relation (VAN HOVE 8.11) formellement identique à (15); la méthode décrite ci-dessus s'applique encore au cas considéré par VAN HOVE, aussi seuls seront mentionnés maintenant les rapports entre les probabilités semi-fines de VAN HOVE et celles qui font l'objet de cette étude.

On considère à nouveau une partition $\{E_\triangle\}$ de $\mathfrak{H}$ en macrocellules et on construit une base $\{\alpha\}$ compatible avec cette partition, c'est-à-dire que tout vecteur α de cette base est entièrement contenu dans un $E_\triangle$. On envisage les états initiaux de la forme:

$$W^0\equiv\sum_{\alpha^0}|\,\alpha^0\rangle\,P^0(\alpha^0)\,\langle\alpha^0\,|\,.$$

(Le cas où P^0 est constant sur chaque macrocellule correspond à ce qui a été fait précédemment.) A tout opérateur auto-adjoint A, on fait correspondre l'«observable semi-fine»

$$\bar{A}\equiv\sum_\triangle A(\triangle)\,E_\triangle\,,$$

où $A(\triangle)$ est la valeur moyenne de A sur l'état $W_\triangle$, (défini comme dans le paragraphe 4), et on étudie l'évolution de la valeur moyenne de $\bar{A}$ sur l'état

$$W^t\equiv U^t\,W^0\,U^{-t}\,;$$

on a:

$$\langle\bar{A}\rangle_{W^t}=\sum_\triangle A(\triangle)\,P^t(\triangle,W^0)$$

avec

$$P^t(\triangle,W^0)\equiv\langle E_\triangle\rangle_{W^t}$$

en introduisant la condition imposée à W^0:

$$P^t(\triangle,W^0)=\sum_{\alpha^0}P^0(\alpha^0)\,P^t(\triangle,\alpha^0)\,,$$

où

$$P^t(\triangle,\alpha^0)\equiv\sum_{\alpha\in\triangle}P^t_{\alpha\alpha^0}$$

avec

$$P^t_{\alpha\alpha^0} \equiv Z^t_{\alpha\alpha^0\alpha^0} = |\,(\alpha,\, U^t\,\alpha^0)\,|^2$$

on définit alors pour tout α dans $E_\triangle$:

$$P^t(\alpha,\, \alpha^0) \equiv P^t(\triangle,\, \alpha^0)/N_\triangle\,,$$

qui est la relation (VAN HOVE 8.2) et qui permet de définir (VAN HOVE 8.1):

$$P^t(\alpha) \equiv \sum_{\alpha^0} P^0(\alpha^0)\, P^t(\alpha,\, \alpha^0)\,,$$

on a alors:

$$\langle \bar{A} \rangle_{W^t} = \sum_{\alpha} A(\alpha)\, P^t(\alpha)\,,$$

où $A(\alpha)$ est la valeur moyenne de A sur la macrocellule $E_\triangle$ qui contient α.

$P^t(\alpha,\, \alpha^0)$ est la probabilité «semi-fine» sur laquelle porte l'étude de VAN HOVE; elle satisfait aux relations:

$$P^t(\alpha,\, \alpha^0) = \langle P^t_{\alpha\alpha^0} \rangle_\triangle\,,$$

où $E_\triangle$ est la macrocellule qui contient α, et

$$P^t(\triangle,\, \triangle^0) = \sum_{\alpha^0 \in \triangle^0} P^t(\alpha,\, \alpha^0)\,.$$

7. *La notion d'états équivalents*

Dans ce paragraphe, on se propose d'introduire une notion qui permette d'exprimer la distinction entre les propriétés d'équilibre (d'essence macroscopique) et les propriétés de stationnarité (ne relevant essentiellement pas de la structure macroscopique des observations).

On dira que deux états instantanés W_1 et W_2 (non-nécessairement macroscopiques!) sont macroscopiquement équivalents s'il est impossible de les distinguer par des mesures macroscopiques effectuées en cet instant; ceci s'exprime par:

$$\langle A \rangle_{W_1} = \langle A \rangle_{W_2}\,,$$

pour toute A macroscopique, ou de manière équivalente

$$Tr\, E_\triangle\, W_1 = Tr\, E_\triangle\, W_2\,,$$

pour toute macrocellule $\triangle$; on vérifie que cette relation est effectivement une relation d'équivalence et que chaque classe d'équivalence est caractérisée complètement par un état macroscopique W défini par:

$$W \equiv \sum_{\triangle} p_\triangle\, W_\triangle \quad \text{avec} \quad p_\triangle \equiv Tr\, E_\triangle\, W'\,,$$

où W' est un élément quelconque de la classe considérée; on a évidemment, pour toute observable macroscopique:

$$\langle A \rangle_{W'} = \sum_{\triangle} p_\triangle\, A(\triangle)\,.$$

Si W^0 est l'état du système au temps $t = 0$, et W^t l'évolution de cet état au cours du temps, alors la classe d'équivalence de W^t est caractérisée par l'état macroscopique:

$$W(t) = \sum_{\Delta} p_{\Delta}(t)\, W_{\Delta}\,,$$

où

$$p_{\Delta}(t) \equiv Tr\, E_{\Delta}\, W^t = \langle U^{-t}\, E_{\Delta}\, U^t \rangle_{W^0}\,.$$

Si cet état initial est un état macroscopique:

$$W^0 = \sum_{\Delta'} p_{\Delta'}(0)\, W_{\Delta'}\,,$$

alors

$$p_{\Delta}(t) = \sum_{\Delta'} p_{\Delta'}(0)\, P^t(\Delta, \Delta')\,,$$

où $P^t(\Delta, \Delta')$ est la quantité définie au paragraphe **5**. Si, enfin, l'état initial est de la forme

$$\bar{\varrho}^0 = \sum_{\Delta'} E_{\Delta'}\, \varrho\, E_{\Delta'}$$

où ϱ est une matrice de densité quelconque, on retrouve la situation évoquée au paragraphe 6, et dont l'interprétation, dans le cadre de la théorie de la mesure, est bien connue. Ceci établit donc la liaison avec ce qui a été fait jusqu'ici. On dira qu'un état est un «état d'équilibre macroscopique» si la classe d'équivalence de cet état est invariante au cours du temps; cette circonstance doit être distinguée de celle d'état stationnaire qui se rapporte à un état invariant au cours du temps; cette seconde condition est beaucoup plus forte. A titre d'illustration, remarquons que, dans le cadre où nous nous sommes placés (la partition en macrocellules étant discrète), les trois conditions suivantes sont équivalentes:

(i) tout état microscopique, du type étudié au paragraphe 6, est un état d'équilibre,
(ii) tout état macroscopique est stationnaire,
(iii) U^t est une symétrie[7]) macroscopique pour tout temps t.

8. *Conclusions*

Tout d'abord, il est évident en vertu de l'identité des méthodes employées, que les conclusions développées dans le troisième paragraphe (en particulier sur l'existence et l'unicité des W) peuvent être transposées directement aux situations envisagées ensuite.

Contrairement à la situation rencontrée dans les équations *markoffiennes* de PAULI[9]), les hypothèses sous lesquelles on peut déduire les équations maîtresses généralisées sont si faibles qu'on doit s'attendre à ce que ces équations décrivent aussi bien des situations réversibles que des situations irréversibles ou quasi-périodiques; en particulier, les équations établies (bien qu'elles deviennent alors triviales) sont encore valables si l'hamiltonien est une observable macroscopique: dans ce cas les états macroscopiques sont *tous* stationnaires; il en est encore ainsi si U^t est,

pour tout temps t, une symétrie pour toutes les observables macroscopiques (en effet, les macrocellules forment une partition discrète de l'espace de HILBERT de la description microscopique, tandis que U^t est une transformation continue, connexe à l'identité): ainsi, une condition nécessaire pour que la situation statistique puisse présenter, macroscopiquement, autre chose que des phénomènes d'équilibre (et puisse par conséquent présenter éventuellement des phénomènes irréversibles) est que l'évolution dans le temps, tout en étant une symétrie dans la description microscopique, ne jouisse plus de cette propriété pour le système macroscopique; ceci permet de rejoindre le point de vue habituel selon lequel c'est l'interaction qui est responsable de l'approche de l'équilibre; dans le cadre proposé ci-dessus, cette «interaction» apparaît comme la différence V entre les énergies microscopique et macroscopique: pour que tout état macroscopique ne soit pas stationnaire, il faut que l'interaction ainsi définie ait des éléments de matrice entre macrocellules différentes. Ainsi qu'on l'a montré, aucune hypothèse particulière sur l'interaction n'est nécessaire à l'établissement des équations maîtresses généralisées; celles-ci, en tant que telles, sont donc d'une trop grande généralité pour ne décrire que les phénomènes irréversibles: on est ainsi conduit à penser qu'à elle seule la *forme* de ces équations ne contient pas l'irréversibilité. L'utilité de la déduction de ces équations, telle qu'elle a été présentée ci-dessus, réside tout entière en ceci: alors que d'habitude, on introduit d'emblée certaines circonstances (peut-être trop particulières) rencontrées dans des systèmes manifestant des propriétés irréversibles, on est maintenant parvenu à une équation d'évolution de la probabilité, suffisamment générale pour pouvoir permettre de délimiter et d'évaluer quantitativement les causes de l'irréversibilité en mécanique statistique quantique. En particulier, une condition, parente de la condition de singularité diagonale de VAN HOVE[4]) apparait immédiatement: les équations deviennent triviales (équilibre!) dès que $\langle VA_1\, VA_2 \ldots A_n V\rangle_W$ est nul pour tout n, tout état macroscopique W et toutes observables macroscopiques A_i.

Remerciements

Ma gratitude s'adresse à Monsieur le Professeur J. M. JAUCH qui m'a suggéré ce travail, guidé et stimulé par ses critiques; Monsieur le Dr A. JANNER m'a fait bénéficier de discussions très instructives. Enfin, Monsieur le Professeur L. VAN HOVE a bien voulu lire le manuscript et m'aider, par ses commentaires, à placer cette étude dans son contexte général.

Bibliographie

[1]) R. J. SWENSON, J. Math. Phys. *3*, 1017 (1962).
[2]) F. ENGELMANN, M. FEIX, E. MINARDI and J. OXENIUS, Z. Naturforsch. *16a*, 1223 (1961).
[3]) W. PAULI, Nuovo Cim. *6* Suppl., 166 (1949).
[4]) L. VAN HOVE, Physica *21*, 517 (1955); *21*, 901 (1955); *23*, 441 (1957); *25*, 268 (1959); *La Théorie des gaz neutres et ionisés* (Paris 1960).
[5]) A. JANNER, L. VAN HOVE and E. VERBOVEN, Phys. *28*, 1341 (1962).
[6]) A. JANNER, Helv. Physica Acta *35*, 47 (1962).
[7]) G. EMCH and C. PIRON, J. Math. Phys. *4*, 469 (1963).
[8]) R. L. PETERSON and P. M. QUAY, Preprint (1963).
[9]) W. PAULI, *Festschrift zum 60. Geburtstage A. Sommerfelds* (Hirzel, 1928), S. 30.