

Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 25 (1952)
Heft: V

Artikel: Théorème H et unitarité de S
Autor: Stueckelberg, E.C.G.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-112324>

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: 16.01.2026

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

Théorème *H* et unitarité de *S*

par E. C. G. Stueckelberg*) (Lausanne et Genève).

(17. III. 1952.)

Summary: If the entropy $S = S[w]$, $\delta S = -\sum_i g_i[w] \delta w_i$, is expressed as a functional of a probability distribution $w = w_i$, *monotony* of the derivative ($g_i - g_k$) ($w_i - w_k$) ≥ 0 , *definiteness* and *normalization* of the *transition probability* $A_{ik} \geq 0$, $\sum_k A_{ik} = \sum_k A_{ki} = 1$, are sufficient conditions to demonstrate BOLTZMANN's theorem in the form $S'' - S' \geq 0$. Definiteness and normalization follow from the unitarity of the *transition amplitude* $S_{ik} \rightarrow \mathbf{S}$, $\mathbf{S}^\dagger \mathbf{S} = \mathbf{1}$, $A_{ik} = |S_{ik}|^2$. Thus no contradiction can occur between thermodynamics and quantum theory.

M. W. PAULI a attiré mon attention sur le fait que la démonstration très générale du théorème *H* de BOLTZMANN, exposée dans le présent article, ne se trouve nulle part dans la littérature**). En effet, BOLTZMANN¹⁾ a d'abord démontré que l'entropie $-H$ augmente à la suite de collisions élastiques entre molécules considérées comme des sphères. Le nombre moyen A_{ik} de chocs $i \leftarrow k$ (par unité de l'espace des vitesses) est, dans ce cas, égal au nombre moyen des chocs inverses $k \leftarrow i$. La démonstration semble ainsi dépendre du principe d'équilibre détaillé $A_{ik} = A_{ki}$. Dans la deuxième partie de son ouvrage²⁾, BOLTZMANN doit considérer des chocs entre molécules ayant des degrés de liberté internes. Il généralise alors sa démonstration à des cas où $A_{ik} \neq A_{ki}$. La méthode qu'il emploie est très analogue à la nôtre. Au lieu de discuter la contribution d'un seul choc et de son inverse $i \rightleftharpoons k = (ik)$, il doit le faire pour des *cycles de chocs* $i \leftarrow k, k \leftarrow l, \dots, p \leftarrow q, q \leftarrow i$, soit $(c) = (ikl\dots pq) = (qik\dots p)$. La même difficulté s'est présentée pour calculer le freinage de rayonnement (matrice \mathbf{S}) des particules à spin; l'équilibre détaillé n'était pas valable³⁾⁴⁾, les quanta ayant un degré de liberté interne. La nécessité d'une preuve générale s'impose surtout si l'on considère une masse de gaz sans paroi: Il

*) Recherche subventionnée par la Commission Suisse d'énergie Atomique (C.S.A.).

***) L'auteur s'est servi de cette démonstration dans ses cours depuis quelque temps et tient ici à remercier tout particulièrement M. J.-P. JAN (Lausanne) qui a contribué à la mettre au point.

n'est alors pas même permis de choisir des états de translation du type BOLTZMANN; car, en terme de paquets d'onde, deux quanta en collision quittent leurs paquets initiaux pour aboutir dans deux paquets finaux où ils n'ont plus aucune chance de se retrouver. Le « choc inverse » n'existe alors pas.

Le problème se pose donc de démontrer le théorème d'entropie en se basant seulement sur l'unitarité de la matrice \mathbf{S} :

$$\mathbf{S} \leftarrow S_{ik}, \quad A_{ik} = |S_{ik}|^2 \rightarrow \mathbf{A} \quad (1)$$

$$\mathbf{S}\mathbf{S}^\dagger = \mathbf{S}^\dagger\mathbf{S} = \mathbf{1}, \quad \sum_k A_{ik} = \sum_k A_{ki} = 1 \quad (2)$$

où l'index i, k, l, \dots à valeurs de 1 à n dénombre n états différents d'un système qu'un micro-observateur peut distinguer. Alors un état thermodynamique est donné par une fonction de probabilité dans l'espace d'état $w = w_i$ s'étendant sur n points. Les changements d'état $w'' \leftarrow w'$ sont caractérisés par des matrices $\mathbf{1}, \mathbf{A}, \dots$ reliant deux fonctions w par

$$w'' = \mathbf{A} w' \leftarrow w_i'' = \sum_k A_{ik} w_k' \quad (3)$$

et formant un groupe continu.

L'observateur thermodynamique mesure une grandeur, l'entropie S ($= -H$ de BOLTZMANN), qui est fonctionnelle $S = S[w]$ de la fonction w . Sont à trouver les conditions que l'on doit imposer à la fonctionnelle $S[w]$ afin d'obtenir le théorème

$$S'' - S' = S[w''] - S[w'] \geq 0. \quad (4)$$

Si $-g_i[w]$ est la dérivée partielle (ou fonctionnelle) de S

$$\delta S = - \sum_i g_i \delta w_i, \quad (5)$$

cette condition est la *monotonie de la dérivée* $-g_i$ de S :

$$(g_i - g_k) (w_i - w_k) \geq 0 \quad (6)$$

Démonstration: Vu que le groupe des \mathbf{A} est continu, il suffit de démontrer la propriété postulée pour l'élément infinitésimal qui est une matrice positive pour $d\lambda^{(c)} \geq 0$

$$\mathbf{A} = \mathbf{1} + \sum_{(c)} (\mathbf{c}) d\lambda^{(c)} \quad \text{avec} \quad \sum_k (c)_{ik} = \sum_k (c)_{ki} = 0, \quad (7)$$

si les éléments non diagonaux des matrices (\mathbf{c}) sont positifs. La condition (2) montre que le groupe dépend de $(n-1)^2$ paramètres.

Il s'agit alors à trouver $(n-1)^2$ matrices linéairement indépendantes (c) . Les (c) peuvent être définis en terme des cycles $(c) = (ik\dots pq) = (qik\dots p)$ dans lesquels la suite ik apparaît $N_{ik}^{(c)}$ fois. Alors on a

$$(c) \leftarrow (c)_{ik} = -\delta_{ik} N_i^{(c)} + N_{ik}^{(c)}; \quad N_i^{(c)} = \sum_k N_{ik}^{(c)}. \quad (8)$$

On doit chercher les cycles linéairement indépendants parmi lesquels aucune relation du type $N_{ik}^{(124)} + N_{ik}^{(423)} - N_{ik}^{(1234)} - N_{ik}^{(24)} = 0$ n'existe. Ces cycles sont les $\frac{1}{2}n(n-1)$ biangles (ik) complétés par $(n-1)^2 - \frac{1}{2}n(n-1)$ triangles (ikl) . On le démontre par l'induction suivante: Si l'on ajoute aux n points de l'espace d'état le point $(n+1)$, les n biangles $(i, n+1)$ et les $(n-1)$ triangles $(i, i+1, n+1)$ sont les seuls parcours nouveaux qui soient linéairement indépendants entre eux. Si $f(n)$ est le nombre de cycles indépendants dans l'espace à n points, on arrive ainsi à l'équation: $f(n+1) - f(n) = 2n-1$. Vu qu'on a $f(2) = 1$, la solution est $f(n) = (n-1)^2$.

En vertu de (2), la variation

$$w_i'' - w_i' = \sum_k (A_{ik} w_k' - w_i' A_{ik}) \equiv \delta w_i \quad (9)$$

ne fait intervenir que les $A_{i\neq k}$ infinitésimaux ($=\delta A_{ik}$), ce qui permet d'écrire la variation (5) dans la forme

$$\delta S = \sum_i \sum_k \delta A_{ik} g_i (w_i - w_k) = \sum_i \sum_k \delta A_{ik} (g_k - g_i) w_k. \quad (10)$$

En y faisant intervenir les $(c)_{i\neq k} = 0,1$ des biangles et des triangles, on trouve

$$\delta S = \sum_{(ik)} \delta \lambda^{(ik)} (g_i - g_k) (w_i - w_k) + \sum_{(ikl)} \delta \lambda^{(ikl)} ((g_i - g_k) (w_i - w_k) + (g_k - g_l) (w_i - w_l)) \geq 0.$$

Si la monotonie (6) est satisfaite et chaque paramètre $\delta \lambda^{(i)}$ positif, on constate que $\delta S \geq 0$. En effet, tout parcours (ikl) peut être choisi dans le sens $w_i \leq w_k \leq w_l$ donc, vu (6), $g_i \leq g_k \leq g_l$.

Le choix $S = -\sum_k w_k \log w_k$; $g_i = \log w_i + 1$, est possible, mais non nécessaire. Dans ce cas, M. PAULI a trouvé une démonstration plus simple que la nôtre que nous donnons en note*).

*) Pour $x, y \geq 0$, la fonction

$$L(x, y) = x \int_1^{y/x} dt \log t = y (\log y - \log x) - y + x \geq 0$$

est positive. Donc on a pour (10) la valeur

$$\delta S = \sum_i \sum_k \delta A_{ik} w_k (\log w_k - \log w_i) = \sum_i \sum_k \delta A_{ik} L(w_i, w_k) + \sum_i \sum_k (w_k - w_i) \delta A_{ik}, \text{ qui est positive}$$

pour $\delta A_{ik} \geq 0$ et $\sum_k \delta A_{ik} = \sum_k \delta A_{ki}$.

Ce choix particulier ne présente que l'avantage formel d'une entropie additive: $S^{(1)} + S^{(2)} = S$ pour $w_{i\mu} = w_i^{(1)} \cdot w_\mu^{(2)}$ pour des systèmes indépendants. Nous avons tout de même tenu à donner notre démonstration plus longue, vu qu'elle donne une signification physique à la double normalisation (2): la double normalisation exprime que les collisions doivent se faire en satisfaisant soit le principe d'équilibre détaillé, soit un principe d'équilibre cyclique envisagé par BOLTZMANN.

Institut de Physique de l'Université de Genève.

Bibliographie.

- 1) L. BOLTZMANN, Théorie des gaz. Vol. I, chap. I, 5, Paris 1921.
 - 2) L. BOLTZMANN, Id., Vol. II, chap. VII, 81.
 - 3) J. HAMILTON et H. W. PENG, Proc. Roy. Ir. Acad. A **49**, 197 (1944).
 - 4) W. HEITLER, Quantum Theory of Radiation, 2nd éd., Oxford 1944.
 - 5) F. COESTER, Phys. Rev. **84**, 1259 (1951).
-