Loi de Boltzmann

Soit E l'ensemble fini des états d'un système. On note $H(x)$ l'énergie correspondant à l'état x. On suppose que l'énergie moyenne $\langle H\rangle$ est connue. On a

$$\langle H\rangle = \sum_{x\in E} H(x)p(x), \tag{1}$$

où $p(x)$ est la probabilité pour que le système soit dans l'état x. On recherche la probabilité qui satisfait (1) et qui contient le moins d'information. On peut, voir les travaux de Shannon (1948) sur l'information, quantifier l'information contenue dans p par son entropie : $S(p) = -\sum_{x\in E} p(x)\log(p(x))$ (avec la convention $0\log(0) = 0$). L'information totale correspond au cas où l'on sait avec certitude que l'on est dans l'état x_0 : la loi de probabilité est alors $p(x) = \mathbf{1}_{\{x=x_0\}}$ et $S(p) = 0$. L'entropie est alors minimale. On peut vérifier que l'entropie est maximale pour la loi uniforme qui modélise l'absence d'information.

Nous retiendrons le principe général suivant : pour déterminer un modèle, on recherche une loi de probabilité sur E qui maximise l'entropie en tenant compte des contraintes qui traduisent les informations a priori sur le modèle.

On considère les lois de Boltzmann, ν_β, définies par $\nu_\beta(x) = \frac{1}{Z'_\beta}\,\mathrm{e}^{-\beta H(x)}$, $x \in E$, avec $Z'_\beta = \sum_{x\in E} \mathrm{e}^{-\beta H(x)}$, et $\beta \in \mathbb{R}$. L'objectif de cet exercice est de démontrer qu'il existe une unique valeur, $\beta_0 \in \mathbb{R}$, telle que la probabilité ν_{β_0} vérifie l'équation (1), et que ν_{β_0} est l'unique probabilité qui maximise l'entropie sous la contrainte (1).

On suppose que l'énergie de tout état est finie et qu'il existe $y, y' \in E$ tels que

$$H(y') < \langle H\rangle < H(y).$$

1. En utilisant par exemple le théorème des multiplicateurs de Lagrange, montrer que si $p \in]0,1[^E$ maximise $S(p)$ sous les contraintes $\sum_{x\in E} p(x) = 1$ et (1), alors p est une loi de Boltzmann.
2. Vérifier que la contrainte (1) pour ν_β se récrit $\varphi(\beta) = 0$ avec $\varphi(b) = \sum_{x\in E}(H(x) - \langle H\rangle)\,\mathrm{e}^{-b(H(x)-\langle H\rangle)}$. Montrer que la fonction φ est strictement croissante sur $\mathbb{R}$ et admet un seul zéro. En déduire qu'il existe une unique valeur, $\beta_0 \in \mathbb{R}$, telle que ν_{β_0} satisfasse (1).
3. Soit q une probabilité vérifiant (1) et telle que $q_z = 0$ pour un certain $z \in E$. Quitte à changer H par $-H$, on peut supposer que $H(z) \leq \langle H\rangle$. Vérifier qu'il existe $a \in]0,1]$ tel que $aH_z + (1-a)H_y = \langle H\rangle$. On définit la probabilité q^ε par $q^\varepsilon_z = \varepsilon a$, $q^\varepsilon_y = (1-\varepsilon)q_y + \varepsilon(1-a)$ et $q^\varepsilon_x = (1-\varepsilon)q_x$ pour $x \notin \{z, y\}$. Montrer que la probabilité q^ε satisfait (1) et que $\displaystyle\lim_{\varepsilon\to 0^+} \frac{\partial S(q^\varepsilon)}{\partial\varepsilon} = +\infty$.
4. En déduire que ν_{β_0} est l'unique probabilité qui vérifie (1) et qui maximise l'entropie.
5. Montrer que $S(\nu_{\beta_0}) = \beta_0\langle H\rangle + \log(Z'_{\beta_0})$.
6. (Facultatif) Calculer en utilisant l'égalité précédente $\dfrac{\partial S(\nu_{\beta_0})}{\partial\langle H\rangle}$. Quelle propriété des multiplicateurs de Lagrange reconnaissez vous ?

Quitte à changer le signe de la fonction d'énergie, on remarque que, si $\beta \neq 0$, la loi de Boltzmann est une mesure de Gibbs.