Grandes déviations pour les mesures de Gibbs et applications aux systèmes de particules

Julien Reygner, Marielle Simon

1 Introduction

On reprend l'étude des grandes déviations pour les mesures de Gibbs, cette fois-ci d'un point de vue thermodynamique. En particulier, on souhaite expliquer, dans le langage des grandes déviations, ce que les physiciens appellent théorie des fluctuations à l'équilibre de Boltzmann-Einstein, et qui s'énonce de la façon suivante : la probabilité de fluctuation par rapport à l'équilibre dans une région macroscopique de volume V est donnée par $\exp(V\Delta S/k)$, où ΔS est la variation d'entropie créée par la fluctuation et k est la constante de Boltzmann.

Pour cela, on complète d'abord l'introduction à la théorie des grandes déviations faite à la dernière séance en présentant le théorème de Gärtner-Ellis, ce qui permet d'expliquer heuristiquement le rôle des transformées de Laplace et Legendre. On applique ensuite ce résultat à l'étude des fluctuations de la densité de particules pour un processus de type lattice gas à l'équilibre.

2 Résultats généraux

On considère N particules qui interagissent entre elles via des forces ou potentiels. Une suite $\omega = (\omega_1, ..., \omega_N)$, où $\omega_i \in \Omega$ représente l'état de la particule i est appelé *micro-état*. L'ensemble de tous les micro-états possibles est noté $\Omega_N := \Omega^N$. Les interactions entre les N particules sont complètement déterminées par un *Hamiltonien* $H_N(\omega)$ (aussi appelé énergie). Les micro-états ω sont considérés comme étant des variables aléatoires, distribuées selon une certaine loi de probabilité $\mathbb{P}_N$. Un *macro-état* est une fonction $M_N(\omega)$ des micro-états, autrement dit, une variable aléatoire macroscopique.

Dans la suite $\mathbb{P}_N$ (parfois notée $\mathbb{P}$) sera toujours une loi *stationnaire* pour le système, mais pas forcément une loi d'équilibre. Fondamentalement, la différence est la suivante : les lois d'équilibre sont réversibles, les lois stationnaires hors-équilibre ne le sont pas, et sont donc souvent très difficiles à expliciter.

Définition 2.1. *On dit que M_N suit un* principe de grandes déviations *(PGD) et de fonction de taux I si, pour tout ensemble B,*

$$\lim_{N\to\infty} \frac{1}{N} \log \mathbb{P}(M_N \in B) = -I(B)$$

existe.

Remarque *2.1.* En particulier, on a

$$\lim_{N\to\infty} \frac{1}{N} \log \mathbb{P}(M_N = a) = -I(a)$$

et on écrit de manière abrégée $\mathbb{P}(M_N = a) \sim \exp\{-NI(a)\}$.

Connaître les propriétés de la fonction de taux I donne très souvent de bonnes informations sur le comportement macroscopique du système. L'étude des grandes déviations devient alors assez naturelle dans les cas hors-équilibre, où on ne connaît pas de manière explicite la loi stationnaire.

On résume dans le théorème suivant les résultats fondamentaux de cette théorie.

Théorème 2.1. *On introduit*

$$\lambda(k) = \lim_{N\to\infty} \frac{1}{N} \log \mathbb{E}\left[e^{NkM_N}\right],$$

appelée scaled cumulant generating function.

1. ***Gärtner-Ellis Theorem.*** *Si λ est dérivable sur $\mathbb{R}$, alors M_N satisfait un PGD et de fonction de taux donnée par la transformée de Legendre-Fenchel de λ :*

$$I(a) = \sup_{k \in \mathbb{R}} \{ka - \lambda(k)\}.$$

2. ***Principe de contraction.*** *Si M_N peut s'écrire comme une fonction $f(A_N)$, où A_N satisfait un PGD et de fonction de taux J, alors M_N satisfait un PGD et de fonction de taux*

$$I(a) = \min_{b; f(b)=a} J(b).$$

3. ***Varadhan's Theorem.*** *Si M_N satisfait un PGD de fonction de taux I, alors λ est la transformée de Legendre-Fenchel de I :*

$$\lambda(k) = \sup_a \{ka - I(a)\}.$$

4. ***Propriétés de la fonction*** λ. *La fonction λ vérifie :*

$$\begin{aligned} \lambda(0) &= 0 \\ \lambda'(0) &= \lim_{N\to\infty} \mathbb{E}[M_N] \\ \lambda''(0) &= \lim_{N\to\infty} N\,Var[M_N] \end{aligned}$$

Remarque *2.2.*
1. Dans le cas où λ est différentiable et strictement convexe, alors la transformée de Legendre-Fenchel devient la transformée de Legendre, et la fonction de taux s'écrit plus simplement

$$I(a) = k_a a - \lambda(k_a),$$

   où k_a est l'unique solution de $\lambda'(k) = a$.
2. Le principe de contraction est utilisé lorsque λ n'est pas différentiable.
3. Si I n'est pas convexe, alors I ne peut pas être calculée via le théorème de Gärtner-Ellis.

Démonstration. On explique maintenant comment deviner la forme de la fonction de taux dans le théorème de Gärtner-Ellis. On suppose donc *a priori* que la suite des lois de $(M_N)_{N\geq 1}$ satisfait un principe de grandes déviations de fonction de taux $I : \mathbb{R} \to [0, +\infty]$. Ce calcul est détaillé dans [4, pp. 10-11].

Pour tout $k \in \mathbb{R}$,

$$\begin{aligned} \mathbb{E}\left[e^{NkM_N}\right] &= \int_{z\in\mathbb{R}} e^{Nkz}\,\mathbb{P}(M_N \in \mathrm{d}z) \\ &\sim \int_{z\in\mathbb{R}} e^{Nkz} e^{-NI(z)} \mathrm{d}z = \int_{z\in\mathbb{R}} e^{N(kz - I(z))} \mathrm{d}z. \end{aligned} \tag{1}$$

La méthode de Laplace, ou du point-selle, permet d'approcher l'intégrale ci-dessus par le maximum de son intégrande, selon l'idée toujours très heuristique que seules les grandes valeurs de l'exponentielle contribuent à l'intégrale. Ainsi,

$$\mathbb{E}\left[e^{NkM_N}\right] \sim \exp\left(N \sup_{z\in\mathbb{R}} \{kz - I(z)\}\right), \tag{2}$$

de sorte que

$$\lambda(k) = \lim_{N\to+\infty} \frac{1}{N} \log \mathbb{E}\left[e^{NkM_N}\right] = \sup_{z\in\mathbb{R}} \{kz - I(z)\}. \tag{3}$$

2.1 Entropie et mesures de Gibbs

Quelques éléments de base sur l'entropie - Supposons qu'on ait un système composé de N particules indiscernables, et que la probabilité qu'une particule se trouve dans l'état i soit égale p_i. La "quantité d'information" contenue dans le système se mesure par *l'entropie de Shannon-Boltzmann* :

$$S_{\text{SB}} = \sum_i -p_i \log(p_i). \tag{4}$$

Cette définition est assez naturelle. D'une part, c'est une quantité additive, autrement dit, si on ajoute une autre famille d'états $j_1, ..., j_p$, de probabilité $q_1, ..., q_p$ (observés de manière indépendante des premiers), alors l'information conjointe donnée par le système est égale à la somme des informations. D'autre part, si toutes les possibilités sont équiprobables, égales à $1/|\Omega|$, on ne peut pas décrire avec précision l'état de chaque particule, et dans ce cas l'entropie est maximale, elle vaut $S_{\text{SB}} = \log |\Omega|$. On mesure en quelque sorte le "désordre" du système. Inversement, si la mesure est concentrée en un seul état i_0, alors on connaît à l'avance l'état du système, et il n'y a aucun désordre : dans ce cas, l'entropie est nulle. La théorie de Boltzmann est fondée sur le principe suivant :

> *L'équilibre d'un système thermodynamique se produit quand son entropie a la valeur maximale compatible avec les contraintes auxquelles il est soumis.*

On va généraliser cette définition à une loi continue ν sur un espace de probas X. Pour cela, on munit X d'une loi de probabilité de référence μ. On pose $f = \mathrm{d}\nu/\mathrm{d}\mu$ la dérivée de ν par rapport à μ, et on définit

$$S = \int_X f \log f \, d\mu. \tag{5}$$

On note que cette entropie est bien positive (cela découle de l'inégalité de Jensen) ! De plus, elle est minimale lorsque $\mu = \nu$. Supposons que μ soit la mesure uniforme sur X. On obtient que S est minimale lorsque ν est la mesure uniforme, ce qui est contraire au cas précédent ! Autrement dit, avec cette définition, les lois de probabilité uniforme (celles qu'on recherche pour décrire l'équilibre du système) minimisent l'entropie relative alors qu'elles maximisent l'entropie de Shannon-Boltzmann.

Heuristique aboutissant aux mesures de Gibbs - Avec ces notions, on peut facilement donner l'origine des mesures de Gibbs. Elle se fonde sur la remarque suivante : *à moyenne fixée, les distributions qui minimisent l'entropie sont les distributions exponentielles.* Plus précisément, on suppose que l'espace d'états $\Omega_N = (\Omega)^N$ est produit, et que l'Hamiltonien $H_N(\omega)$ s'écrit :

$$H_N(\omega) = \sum_{i=1}^N h(\omega_i).$$

La "moyenne" que l'on fixe ici est celle de l'énergie totale, autrement dit, on veut que l'espérance sous $\mathbb{P}_N$ de l'Hamiltonien soit égale à NE (E étant l'énergie pour une seule particule) :

$$\sum_{i=1}^N \int_\Omega h(\omega_i) \mathrm{d}\mathbb{P}_N(\omega_i) = NE.$$

Pour définir l'entropie, on a besoin d'une loi de probabilité référence sur Ω_N, notée μ_N (on pourra prendre, par exemple, la mesure uniforme). La mesure d'équilibre doit alors *minimiser* l'entropie relative

$$S_N = \int_{\Omega_N} \frac{\mathrm{d}\mathbb{P}_N}{\mathrm{d}\mu_N} \log \frac{\mathrm{d}\mathbb{P}_N}{\mathrm{d}\mu_N} \mathrm{d}\mu_N.$$

En particulier, l'entropie S dépend de E. Un calcul variationnel simple[1] montre que $\mathbb{P}_N$ doit être de la forme $\mathrm{d}\mathbb{P}_N(\omega) = e^{-\beta H_N(\omega)}/Z_N(\beta)\,\mathrm{d}\mu_N(\omega)$, et le $\beta > 0$ recherché doit vérifier

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\beta}\big(\log Z_N(\beta)\big) = -NE. \tag{7}$$

Comme $\mathbb{P}_N$ est supposée produit, on a aussi $Z_N(\beta) = Z(\beta)^N$. Pour les distributions exponentielles, l'entropie se calcule facilement :

$$\int_{\Omega_N} \frac{\mathrm{d}\mathbb{P}_N}{\mathrm{d}\mu_N} \log \frac{\mathrm{d}\mathbb{P}_N}{\mathrm{d}\mu_N} \mathrm{d}\mu_N = -N\beta E - N\log Z(\beta), \tag{8}$$

avec β qui dépend de E et qui satisfait la condition (7). Cette contrainte nous dit également que β est un extremum local de la fonction $\beta \to -N\beta E - N\log Z(\beta)$ (car il annule la dérivée). Mais ce n'est pas un minimum (contrairement à ce que l'on pourrait penser, puisqu'on a minimisé l'entropie). En fait, cette dernière fonction est concave et admet un maximum global, atteint au point β précédent. Par conséquent,

$$S_N(E) = \sup_{\beta>0} \left\{-\beta NE - N\log Z(\beta)\right\}.$$

Remarque *2.3.* La fonction

$$p : \beta \mapsto -\lim_{N\to\infty} \frac{1}{N} \log Z_N(\beta)$$

est parfois appelée *pression* ou *énergie libre* dans les articles de physique. On remarque que $p'(\beta) = E$.

2.2 Lien avec la théorie des grandes déviations

On étudie un principe de grandes déviations pour la mesure μ_N sur Ω^N. On pose, avec les notations de la première partie :

$$M_N(\omega) := \frac{H_N(\omega)}{N}.$$

La *generating function* s'écrit alors

$$\lambda(-\beta) := \lim_{N\to\infty} \frac{1}{N} \log \int_{\Omega_N} e^{-\beta H_N(\omega)} \mathrm{d}\mu_N(\omega) = \lim_{N\to\infty} \frac{1}{N} \log\big(Z(\beta)^N\big) = \log Z(\beta).$$

Ainsi, la fonction de taux associé à M_N pour la distribution μ_N s'écrit :

$$I(E) = \sup_{\beta>0} \big\{ -\beta E - \log Z(\beta)\big\}. \tag{9}$$

Cette fonction I est parfois appelée par les physiciens *énergie libre du système*. On a donc envie de dire :

$$I(E) \sim \lim_{N\to\infty} \frac{S_N(E)}{N}. \tag{10}$$

Remarque *2.4.* Le principe de grandes déviations nous dit que

$$\mathbb{P}_N\left(H_N = NE\right) \sim e^{-NI(E)} \sim e^{-S_N(E)}.$$

1. On peut en effet se ramener au problème de multiplicateurs de Lagrange suivant :

$$\min_{f>0} \left\{ \int f \log f \right\} \text{ sous la contrainte } \int f = 1 \text{ et } \int Hf = E. \tag{6}$$

Il se résout avec les techniques habituelles.

On pourrait résumer par :

Proposition 2.2. *L'énergie moyenne $M_N := H_N/N$ satisfait un PGD pour la mesure de Gibbs $\mathbb{P}_N$ de fonction de taux I donnée par*

$$I(E) = s_{BG}(E),$$

où s_{BG} est l'entropie de Boltzmann-Gibbs définie par

$$s_{BG}(E) = \lim_{N\to\infty} \frac{S_N(E)}{N} = \lim_{N\to\infty} \frac{1}{N} \int_{\Omega_N} \frac{\mathrm{d}\mathbb{P}_N}{\mathrm{d}\omega} \log \frac{\mathrm{d}\mathbb{P}_N}{\mathrm{d}\omega} \mathrm{d}\mu_N(\omega).$$

2.3 Ensemble microcanonique et entropie

Dans le langage micro-canonique, on considère que tous les micro-états ω ayant une énergie $H_N(\omega) = E$ sont équiprobables. Autrement dit, ceci revient à regarder la mesure $\mathbb{P}_N$ conditionnée à l'évènement $\{H_N(\omega) = NE\}$, et on montre qu'elle est uniforme.

On note $S_{N,E}$ l'ensemble micro-canonique

$$S_{N,E} := \big\{\omega \in \Omega_N \ ; \ H_N(\omega) = NE\big\},$$

et $\mathbb{P}_{N,E}$ la mesure micro-canonique sur $S_{N,E}$ associée à $\mathbb{P}_N$ (c'est-à-dire la mesure conditionnée). On définit

$$W_N(E) := \int_{S_{N,E}} \mathrm{d}\mathbb{P}_{N,E}(\omega),$$

autrement dit, le "volume" de l'ensemble micro-canonique. Avec les notations des parties précédentes, on peut montrer la proposition suivante :

Proposition 2.3.

$$\lim_{N\to\infty} \frac{1}{N} \log W_N(E) = I(E).$$

Remarque *2.5.* Cette proposition ressemble beaucoup à la remarque 2.4. On pourra trouver une preuve dans [3]. Ceci est naturel : on a vu que $S = \log|\Omega|$ lorsque la probabilité est uniforme, ce qui est en fait le cas de la mesure micro-canonique.

3 Fluctuations pour un profil d'énergie à l'équilibre

Au lieu d'étudier les grandes déviations pour $M_N = H_N/N$, on s'intéresse maintenant au *profil empirique d'énergie* défini par

$$\pi^N(\mathrm{d}u) := \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \delta_{i/N}(\mathrm{d}u) h(\omega_i).$$

On peut généraliser la notion de principe de grandes déviations pour π^N. Imaginons que l'on découpe l'ensemble des N particules en $k := N/\ell$ boîtes de taille ℓ chacune. On cherche la probabilité d'observer une énergie $H_1 := \ell E_1$ dans la première boîte, $H_2 := \ell E_2$ dans la seconde, ..., $H_k = \ell E_k$ dans la dernière boîte. Lorsque N tend vers $+\infty$, le nombre de boîtes devient très grand, et d'après le principe de grandes déviations,

$$\mathbb{P}_N\big[H_1 = \ell E_1, ..., H_k = \ell E_k\big] \sim \exp\big(-NI(E_1, ..., E_k)\big).$$

La fonction de taux $I(E_1, ..., E_k)$ se calcule en généralisant les résultats précédents aux cas de fonctions à valeurs vectorielles. Soit $\rho(u)$ un profil d'énergie sur $[0,1]$. Lorsque $\ell \to \infty$, la notion de principe de grandes déviations s'étend facilement à π^N de la manière suivante :

$$\mathbb{P}_N(\pi^N \simeq \rho) \sim \exp(-N\mathcal{F}(\rho)), \tag{11}$$

et on peut montrer, toujours dans le cadre des mesures de Gibbs, que

$$\mathcal{F}(\rho) = \int_0^1 I(\rho(u))\mathrm{d}u,$$

où I est la fonction de taux définie par (9). L'idée intuitive est facile à comprendre : c'est tout simplement une somme de Riemann ! Cette définition est naturelle, car si on regarde un tout petit volume, la fonction de taux coïncide avec celle calculée dans le cas d'une énergie fixée dans ce petit volume.

4 Conclusion

A l'équilibre, les fluctuations des profils à l'équilibre découlent facilement de la théorie des grandes déviations. Comme expliqué par exemple dans [2], il est plus difficile de généraliser cette théorie aux systèmes hors-équilibre, (pour lesquels cependant l'étude a plus d'intérêt). Bertini, De Sole, Gabrielli, Jona-Lasinio et Landim [1] ont développé toute une théorie macroscopique pour étudier ces fluctuations. Les principales différences sont les suivantes :

1. Dans (11), la fonction $\mathcal{F}$ s'écrit toujours comme une fonction *locale* de ρ, alors que ce n'est pas toujours le cas hors-équilibre (on verra que c'est lié à la présence de corrélations à longue distance).
2. A l'équilibre, aucune dépendance en temps n'est nécessaire, alors qu'elle apparaîtra dans le cas hors-équilibre. Par exemple, on s'intéressera à la probabilité

$$\mathbb{P}_N\big[\pi_t^N(u) \sim \rho(t,u)\,;\, 0 \leqslant t \leqslant TN^2\big].$$

Références

[1] L. Bertini, A. De Sole, D. Gabrielli, G. Jona-Lasinio, and C. Landim, *Macroscopic fluctuation theory for stationary non-equilibrium states*, J. Statist. Phys. **107** (2002), no. 3-4, 635–675. MR 1898852 (2003k :82055)

[2] Bernard Derrida, *Non-equilibrium steady states : fluctuations and large deviations of the density and of the current*, J. Stat. Mech. Theory Exp. (2007), no. 7, P07023, 45 pp. (electronic). MR 2335699 (2008k :82072)

[3] S. Olla, *Large deviations*, **https ://www.ceremade.dauphine.fr/ olla/courseld.pdf**.

[4] Hugo Touchette, *The large deviation approach to statistical mechanics*, Phys. Rep. **478** (2009), no. 1-3, 1–69. MR 2560411 (2011c :60094)