

Lecture 2: Principes fondamentaux: Micro & Macro-états, et Érgodicité

Professeur: Florent Krzakala Scribes: Elliot Alfred Pang Bonnet, Victor François Michel Bonnet, Mathias Findrihan, Adrian Gomez Ortiz, Nikola Ljubisavljevic, Amine Mazouz, Mia Molineris, Alessandro Andrea Poloniato, Rémi Denis Thomas

La physique statistique a pour objet d'expliquer le comportement et l'évolution de systèmes macroscopiques sans se soucier des détails de la dynamique. Pour illustrer ceci, commençons par un exemple simple, mais instructif.

2.1 Exemple: N spins indépendants

Soit un système composé de N particules ayant chacune une aimantation pouvant être dirigée soit vers le haut, soit vers le bas. Nous allons formaliser ce système mathématiquement:

- N particules, avec $i = 1, \dots, N$
- $S_i = \pm 1$ pour décrire l'aimantation de la particule i .

Considérons la dynamique de ce système décrite comme suit : après un temps $\frac{1}{N}$, l'une des particules change de direction avec une probabilité p .

Du point de vue macroscopique, on ne s'intéresse qu'à la valeur moyenne de ces spins. En effet, si toutes les particules ont leur aimantation orientée dans le même sens, l'aimantation du système sera grande. À l'inverse, si la moitié des particules ont leur aimantation orientée vers le haut et l'autre moitié vers le bas, le système n'aura pas d'aimantation, peu importe l'aimantation individuelle de chaque particule.

Definition 2.1 Un *micro-état* est la spécification détaillée d'une configuration microscopique d'un système.

Dans cet exemple, on compte 2^N micro-états, c'est à dire les 2^N valeurs possibles du système de N spins:

$$\{S\} = \{\pm 1, \pm 1, \dots, \pm 1\}$$

Pour un système réel, N peut être très grand (typiquement de l'ordre du nombre d'Avogadro!) et c'est pourquoi on ne s'intéresse qu'au *macro-état* du système, ce qui est observable macroscopiquement à notre échelle, qui dans cet exemple est l'aimantation moyenne. A un instant donné, celle-ci est donnée par:

$$m = \frac{1}{N} \sum_i S_i$$

Exemple pour $N = 3$:

Micro-état	Aimantation totale	Aimantation moyenne
+++	3	1
++-	1	1/3
+ - +	1	1/3
+ - -	-1	-1/3
- + +	1	1/3
- + -	-1	-1/3
- - +	-1	-1/3
- - -	-3	-1

Table 2.1: Micro-états, aimantation totale et moyenne pour $N = 3$

On compte 4 macro-états : $m \in \{1, 1/3, -1/3, -1\}$.

À chaque micro-état, on peut associer un macro-état. On note $\Omega_N(m_{\text{macro-état}})$ le nombre de micro-états correspondants.

On a ici :

$$\Omega_3(1) = 1, \quad \Omega_3(1/3) = 3, \quad \Omega_3(-1/3) = 3, \quad \Omega_3(-1) = 1$$

Équation Maître (Master Equation) Afin d'approfondir l'étude d'un tel système et de sa dynamique au cours du temps, nous allons exprimer l'évolution du système à partir d'une équation différentielle utilisant les probabilités de transition, décrites dans la partie précédente. Une telle expression se nomme l'équation maîtresse. On part donc de la définition suivante, de la probabilité $P_{t+1/N}(m)$ de l'état m au temps $t + 1/N$:

$$P_{t+1/N}(m) = P_t(m) \cdot (1 - p) + p \left[P_t \left(m + \frac{2}{N} \right) \frac{1 + m + 2/N}{2} + P_t \left(m - \frac{2}{N} \right) \frac{1 - m + 2/N}{2} \right]. \quad (2.1)$$

Le premier terme correspond au cas dans lequel le système se trouve déjà à l'état m au temps t et aucune des particules ne se retourne, donc la probabilité c'est juste le produit entre la probabilité d'être déjà à l'état m , $P_t(m)$, et la probabilité que il y à pas des retournement, $1 - p$. Les autres deux termes correspondent respectivement au cas d'un retournement de particule vers le bas et vers le haut. Chaque terme est le produit de trois termes : La probabilité d'être dans un certain état à l'instant t , la probabilité de retournement d'une particule, p/N , et le nombre de particules possibles qui se peuvent retourner.

Il est ensuite possible d'exprimer la valeur moyenne $\langle m \rangle_{t+1/N}$ au temps $t + 1/N$ en utilisant la définition probabiliste de l'espérance, et en y injectant l'eq.(2.1). On obtient ainsi:

$$\langle m \rangle_{t+1/N} = \int dm \cdot m P_{t+1/N}(m) \quad (2.2)$$

$$= (1-p) \int m P_t(m) dm + \quad (2.3)$$

$$+ p \int dm \cdot m \left[\frac{1+m+2/N}{2} P_t \left(m + \frac{2}{N} \right) + \frac{1-m+2/N}{2} P_t \left(m - \frac{2}{N} \right) \right] \quad (2.4)$$

$$= (1-p) \langle m \rangle_t + \quad (2.5)$$

$$+ p \int dx_1 \left(\frac{1+x_1}{2} \right) \left(x_1 - \frac{2}{N} \right) P_t(x_1) + p \int dx_2 \left(\frac{1-x_2}{2} \right) \left(x_2 + \frac{2}{N} \right) P_t(x_2) \quad (2.6)$$

$$= (1-p) \langle m \rangle_t + p \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{N} \right) \langle m \rangle_t - \frac{p}{N} + \frac{\langle m^2 \rangle_t}{2} + p \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{N} \right) \langle m \rangle_t + \frac{p}{N} - \frac{\langle m^2 \rangle_t}{2} \quad (2.7)$$

$$= \langle m \rangle_t - \frac{2p}{N} \langle m \rangle_t \quad (2.8)$$

où on a utilisé la linéarité de l'intégrale dans la deuxième ligne, puis les changements de variable $x_1 = m + \frac{2}{N}$ et $x_2 = m - \frac{2}{N}$ (et qui préservent les bornes d'intégration) dans la troisième ligne.

Une relation de proportionnalité peut être notée pour l'état moyen m entre les temps t et $t + \frac{1}{N}$ à l'eq.(2.8). Cette équation, une fois réarrangée, peut être écrite sous la forme d'une équation différentielle pour la limite $N \rightarrow \infty$:

$$\langle m \rangle_{t+1/N} = \langle m \rangle_t - \frac{2p}{N} \langle m \rangle_t \Leftrightarrow \frac{\langle m \rangle_{t+1/N} - \langle m \rangle_t}{1/N} = -2p \langle m \rangle_t \quad (2.9)$$

Et en prenant la limite lorsque N tends vers l'infini:

$$\boxed{\frac{d\langle m \rangle_t}{dt} = -2p \langle m \rangle_t} \quad (2.10)$$

Une telle équation différentielle est caractéristique d'une décroissance exponentielle dont la solution générale est de la forme :

$$\langle m \rangle_t = m_0 e^{-t/\tau} \quad (2.11)$$

avec $\tau = 1/2p$ la constante de décroissance [1].

Ici nous voyons que la valeur moyenne de l'aimantation décroît exponentiellement à partir de sa valeur initiale. Mais "moyenne" sur quoi? Nous avons moyenne sur plusieurs dynamiques différence ici, puisque notre dynamique est aléatoire. Donc une instance particulière de la dynamique ne suivra pas exactement ce comportement, il y aura des fluctuations autour de cette décroissance. C'est visible sur la figure suivante:

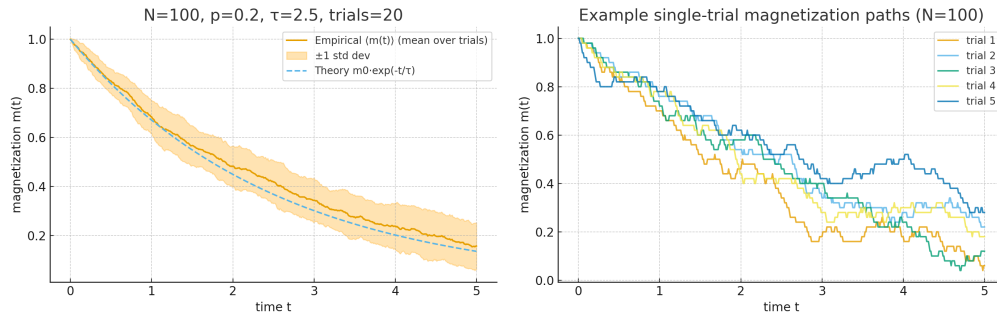


Figure 2.1: Evolution de l'aimantation au cours du temps, a $N = 100$.

Nous allons maintenant considerer le comportement de ces fluctuations: De façon similaire, on en effet peut déterminer une expression de la *variance* de m au temps t , $\Delta_{t+1/N} = \langle m^2 \rangle_{t+1/N} - \langle m \rangle_{t+1/N}^2$. Le deuxième terme est obtenu par l'eq.(2.8). Pour le premier, il vient :

$$\langle m^2 \rangle_{t+1/N} = \int dm \cdot m^2 P_{t+1/N}(m) \quad (2.12)$$

$$= (1-p) \int m^2 \cdot P_t(m) dm + \quad (2.13)$$

$$+ p \int dm \cdot m^2 \left[\frac{1+m+2/N}{2} \cdot P_t\left(m + \frac{2}{N}\right) + \frac{1-m+2/N}{2} \cdot P_t\left(m - \frac{2}{N}\right) \right] \quad (2.14)$$

$$= (1-p) \langle m^2 \rangle_t + \quad (2.15)$$

$$+ p \int dx_1 \left(\frac{1+x_1}{2} \right) \left(x_1 - \frac{2}{N} \right)^2 P_t(x_1) + p \int dx_2 \left(\frac{1-x_2}{2} \right) \left(x_2 + \frac{2}{N} \right)^2 P_t(x_2) \quad (2.16)$$

$$= \langle m^2 \rangle_t \left(1 - \frac{4p}{N} \right) + \frac{4p}{N^2} \quad (2.17)$$

On a utilisé les mêmes changements de variable que dans l'eq.(2.8). Par des manipulations simples, on obtient une équation similaire à l'eq.(2.9):

$$\Delta_{t+\frac{1}{N}} = \Delta_t \left(1 - \frac{4p}{N} \right) + \frac{4p}{N^2} (p \langle m \rangle_t^2 + 1) \Leftrightarrow \frac{\Delta_{t+\frac{1}{N}} - \Delta_t}{1/N} = -4p \Delta_t + \frac{4p}{N} (p \langle m \rangle_t^2 + 1). \quad (2.18)$$

Et en reprenant la limite quant N tend vers l'infini:

$$\frac{d\Delta_t}{dt} = -4p \Delta_t \Leftrightarrow \Delta_t = \Delta_0 e^{-2t/\tau}. \quad (2.19)$$

Au final, on trouve que la valeur moyenne et la variance de m sont

$$\langle m \rangle_t = m_0 e^{-t/\tau}, \Delta_t = \Delta_0 e^{-2t/\tau}. \quad (2.20)$$

Or on remarque que à $t = 0$, $\langle m \rangle_{t=0} = m_0$, donc $\Delta_{t=0} = 0$, et donc que $\Delta_t = 0 \forall t$. Alors, cela implique que dans la limite thermodynamique ($N \rightarrow \infty$):

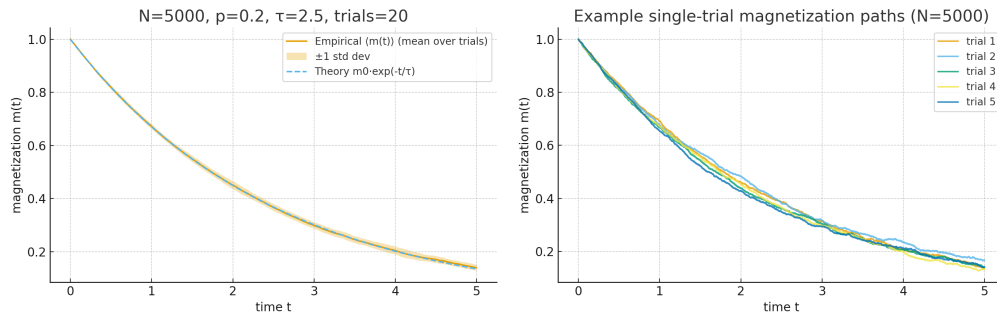
$$P_t(m) = \delta(m - \langle m \rangle_t). \quad (2.21)$$

Ce qui veut dire qu'à tout moment, le macro-état du système est complètement déterministe et vaut $\langle m \rangle_t$: **Il n'y a plus de notion d'aléatoire!** C'est un exemple de convergence en probabilité comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent! Si l'on reprend le meme exemple avec un taille plus grande, c'est particulièrement evident:

On se rend compte alors que la dynamique effective peut alors être *décrite seulement par le macro-état du système*, et comme ce macro-état est déterministe, on sait exactement comment se comporte le système du point de vue de macroscopique!

Après un temps très grand, $\langle m \rangle$ vaut 0, et l'équilibre est atteint (c'est-à-dire que le macro-état ne change plus).

Cet exemple est fondamental! En physique statistique, on espère pouvoir utiliser cette approche pour **tous les systèmes**, c'est-à-dire avoir une description du système seulement en fonction de son macro-état, **en oubliant le détail des micro-états**. La question est alors de savoir comment obtenir cette description sans faire de calculs (ici, le système était relativement simple, mais on pourrait penser à rajouter des interactions entre les particules, des mouvements de celles-ci, ce qui compliquerait énormément les calculs).

Figure 2.2: Evolution de l'aimantation au cours du temps, a $N = 5000$.

Une solution est d'écrire la dynamique, puis d'étudier le système à temps grand, c'est-à-dire proche de l'équilibre. Mais cela demande beaucoup de travail et une caractérisation précise de la dynamique! Idéalement, nous voulons éviter de s'intéresser aux détails de la dynamique, et trouver une technique pour avoir directement la solution!

2.2 Ergodicité

Considérons encore notre exemple: Afin de savoir pourquoi cette valeur moyenne est toujours nulle pour des temps longs (i.e quand $t \gg \tau$), une supposition importante peut être faite:

Proposition 2.2 (*Hypothèse d'ergodicité uniforme*)

À temps long, la dynamique est ergodique et uniforme. Cela veut dire que le système visite tous les micro-états possibles avec la même probabilité. En somme, aucun micro-état n'est plus probable qu'un autre.

La probabilité d'être dans un macro-état m dépend de $\Omega_N(m_{\text{macro-état}})$.

Proposition 2.3 Pour un N assez grand, un calcul simple montre que nous avons que

$$\Omega_N(m) \asymp e^{-N[\frac{1+m}{2} \log(\frac{1+m}{2}) + \frac{1-m}{2} \log(\frac{1-m}{2})]} \quad (2.22)$$

Cela nous amène donc à dire que

$$\frac{1}{N} \log \Omega_N(m) = H\left(\frac{1+m}{2}\right) \quad (2.23)$$

où $H(x) \equiv -x \log x - (1-x) \log(1-x)$ est la **fonction d'entropie binaire**.

Nous allons introduire un objet fondamental en physique statistique:

Definition 2.4 (*Entropie micro-canonique (ou de Boltzmann)*) L'entropie associée au macro-état " m " est donnée par le logarithme du nombre de micro-états:

$$S(m) = k_B \log \Omega_N(m) \quad (2.24)$$

- R** La constante de Boltzmann $k_B = 1.38110^{-23} J.K^{-1}$ a été ajoutée afin de pouvoir interpréter cet objet comme étant l'entropie définie en thermodynamique (avec la bonne dimension physique), car elle donne la "bonne" échelle de température. Les mathématiciens préfèrent souvent utiliser le logarithme naturel, sans la constante, comme dans la proposition 2.3. En informatique, on utilise par contre le logarithme en base 2 (on pense en bit 0/1). Toutes ces définitions sont équivalentes à une constante multiplicative près!

Il est intéressant de travailler avec un nouvel objet quand N est assez grand, afin de pouvoir décrire des limites

Definition 2.5 (*Densité d'entropie*)

$$s(m) = \frac{1}{N} k_B \log \Omega_N(m) \quad (2.25)$$

- R** Nous avons que $S(m) \propto N$, ce qui veut dire que l'entropie de Boltzmann est "extensive". A l'inverse, la densité d'entropie $s(m)$ est dite "intensive" car elle possède une limite quand $N \rightarrow \infty$. En physique statistique, on utilise par convention les lettres capitales S, E pour les quantités extensives (proportionnelles à N), et les lettres minuscules pour les quantités intensives (celles qui ont une bonne limite finie quand N est grand, $e = E/N, s = S/N$)

Maintenant, revenons à notre question : quelle est l'évolution du système avec le temps?

On a vu dans notre analyse que, peu importe le temps de départ, l'expression (2.20) pour $\langle m \rangle_t$ montre une décroissance au fil du temps. En ce qui concerne la densité d'entropie de Boltzmann (2.5), celle-ci a la forme suivante:

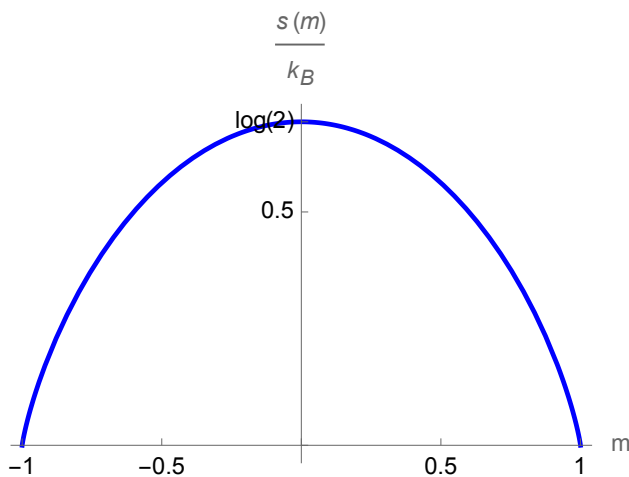


Figure 2.3: Densité d'entropie $s(m)/k_B$ en fonction de la valeur moyenne m .

Comme m décroît au fil du temps, on remarque donc que, peu importe le macro-état initial m_0 , le système va évoluer vers une configuration qui maximise la densité d'entropie. Ceci indique que l'entropie augmente avec le temps, c'est-à-dire :

$$\boxed{\frac{\partial S}{\partial t} \geq 0} \quad (2.26)$$

Ce raisonnement n'est pas seulement valable dans ce système en particulier, mais c'est une **trivialité physique** si l'on accepte le principe d'ergodicité: si les micro-états sont équiprobables et la dynamique du système touche tous les micro-états au fil du temps, alors *le système va sûrement se retrouver dans le macro-état avec le plus de micro-états possibles*. L'entropie qui n'est autre que le logarithme du comptage du nombre de micro-états correspondants va donc augmenter au cours du temps.

Le génie de Boltzmann réside donc dans l'explication du concept d'entropie de Clausius, mesurant le "désordre" et l'irréversibilité dans les processus thermodynamiques, comme l'augmentation avec le temps du nombre de micro-états correspondants à l'état du système.

2.2.1 Interprétation avec les grandes déviations

Il est très important de remarquer que le système présenté ici peut aussi être compris avec le formalisme des grandes déviations présenté au chapitre précédent.

Tout d'abord, en supposant la dynamique de notre système comme uniforme, on peut imaginer que nos particules se retrouvent dans la boîte $s = +1$ ou $s = -1$ avec une probabilité de $1/2$. Ensuite, pour calculer l'entropie du système on peut se demander quelle serait la probabilité d'observer empiriquement une probabilité avec valeur moyenne m différente de $1/2$. Celle-ci serait donc une loi de probabilité de type $\{m\} = \{P(s = +1) = (1 + m)/2, P(s = -1) = (1 - m)/2\}$. Le théorème de Sanov (cf. Cours 1) nous donne une réponse:

$$P(\{m\}) \asymp e^{-ND_{KL}(\{m\}, U)}, \quad (2.27)$$

où U est la loi uniforme avec $P(s = 1) = P(s = -1) = 1/2$. En développant l'exposant on obtient:

$$P(\{m\}) \asymp e^{-N \sum_{i=1}^2 m_i \ln(m_i/(1/2))} = e^{-N \sum_{i=1}^2 m_i \ln(m_i) - \sum_{i=1}^2 m_i \ln(1/2)} \quad (2.28)$$

$$= e^{-N \sum_{i=1}^2 m_i \ln(m_i) - \ln(1/2)} \propto e^{NH(\{m\})}. \quad (2.29)$$

La probabilité d'un macro-état donne, ici la valeur m n'est rien d'autre que l'exponentielle de l'entropie avec un facteur N : **L'entropie est (a un signe prêt) le taux de grande déviation**.

On en déduit qu'il est exponentiellement rare d'observer une moyenne de magnétisation qui n'est pas celle plus probable: dans la limite $N \rightarrow \infty$, on ne trouvera le macro-état qui maximise l'entropie: La probabilité de trouver une distribution différente devient donc extrêmement piquée vers 0 lorsque N diverge et, comme le système va tendre à se stabiliser à $m = 0$, l'entropie (voir Fig. 2.3) va être à nouveau maximisée.

2.3 Formalisme d'Hamilton et Espace des Phases

Tout cela est bien intéressant, mais si l'on veut s'intéresser aux systèmes physiques habituels, leurs dynamiques est donnée par les équations de Newton, qui sont bien plus complexes. Allons nous simplement jeter ces équations et supposer que toutes les configurations sont équiprobables? C'est exactement de que l'on va faire (a ceci prêt qu'il nous faudra fixer l'énergie et d'autres grandeurs, mais une chose a la fois)

Procedons par etapes: Afin de généraliser la démarche précédente à un système de N particules ayant des interactions quelconques, on peut utiliser le formalisme d'Hamilton. Un système physique de N particules en D dimensions peut être modélisé par les coordonnées généralisées $\{\vec{q}_i \in \mathbb{R}^D, i = 1, 2, \dots, N\}$ et impulsions généralisées $\{\vec{p}_i \in \mathbb{R}^D, i = 1, 2, \dots, N\}$ de chacune des particules. En physique classique les interactions sont décrites par les équations de Lagrange,

$$\begin{aligned}\dot{p}_i &\equiv \frac{d}{dt}(p_i) = \frac{\partial L}{\partial q_i}, \\ p_i &= \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}.\end{aligned}\tag{2.30}$$

Definition 2.6 On appelle H l'hamiltonien du système, qui, pour un système composé d'un potentiel indépendant des vitesses représente l'énergie totale du système.

En performant une transformée de Legendre ([2]) sur les eq.(2.30) on obtient les équations d'Hamilton,

$$\begin{aligned}\dot{p}_i &= -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \\ \dot{q}_i &= \frac{\partial H}{\partial p_i}.\end{aligned}\tag{2.31}$$

R On obtient ainsi des équations du mouvement symétriques à un signe près.

Proof 1 On peut facilement vérifier que ces équations sont équivalentes à celles de Newton. Prenons par exemple, un système composé d'une particule de masse m , soumise à un potentiel $V(q)$ avec une quantité de mouvement p , l'hamiltonien du système est donc donné par,

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(q),\tag{2.32}$$

En injectant cet hamiltonien dans les équations d'Hamilton eq. 2.31 on obtient alors,

$$\dot{q} = \frac{p}{m}, \quad \dot{p} = m\ddot{q} = -\vec{\nabla}_q V(q),\tag{2.33}$$

On retrouve ainsi les équations du mouvement du formalisme de Newton.

La symétrie des équations d'Hamilton permet de représenter la dynamique de l'ensemble du système comme un seul objet $\vec{x} \in \mathbb{R}^{2 \cdot D \cdot N}$ pour un système de N particules en D dimensions.

Definition 2.7 (Espace de phases) On appelle cet espace à $2 \cdot D \cdot N$ dimensions représentant la dynamique du système l'**Espace de phases** et on écrit un vecteur de cet espace,

$$\mathbf{x} = \begin{pmatrix} \mathbf{q}_1 \\ \vdots \\ \mathbf{q}_N \\ \mathbf{p}_1 \\ \vdots \\ \mathbf{p}_N \end{pmatrix} \quad \text{tel que } \mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i \in \mathbb{R}^D\tag{2.34}$$

Proposition 2.8 L'équation d'évolution dans cet espace est donnée par :

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = J \frac{\partial H}{\partial \mathbf{x}} \quad \text{tel que} \quad J = \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{1}_N \\ -\mathbf{1}_N & 0 \end{pmatrix} \quad (2.35)$$

Ainsi on peut voir notre système de multiples particules comme un seul point dans l'espace de phases dont la dynamique est simplement décrite par une équation d'Hamilton. La question que l'on peut se poser c'est pourquoi utiliser un tel espace ? On peut justifier son utilisation de deux façons :

1. Mécanique quantique : L'un des principes fondamentaux de la mécanique quantique est le principe d'incertitude d'Heisenberg. En mécanique quantique, la mesure d'un observable se fait toujours avec une certaine probabilité et donc une certaine incertitude. Disons que l'on veut mesurer la position x et l'impulsion p d'une même particule, chacun avec une incertitude respectivement de Δx et Δp . Si on cherche à connaître simultanément ces 2 quantités, on ne peut pas dépasser une certaine précision dans la mesure, donnée par :

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2.36)$$

Autrement dit, si l'on veut connaître la position exacte d'une particule avec une précision infinie, c'est-à-dire $\Delta x = \epsilon \ll \hbar/2$, alors on perd toute l'information qu'on a sur la mesure de p car son incertitude devient très grande $\Delta p \geq \hbar/2\Delta x \gg 1$. Pour revenir à l'espace des phases, cette limite fondamentale permet de discrétiser l'espace des phases par de petits carrés de volume proche de cette limite fondamentale, h , ce qui s'avère être très utile quand il s'agit de compter les micro-états associés à un macro-état car cela revient à compter des hypercubes dans l'espace des phases (Fig.2.4).

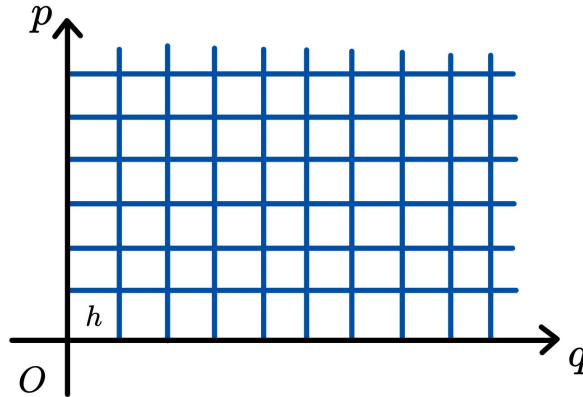


Figure 2.4: Discretisation de l'espace des phases pour une particule unidimensionnelle.

2. Hypothèse Ergodique : La deuxième raison pour laquelle on utilise cet espace est que l'hypothèse ergodique est (en tout cas supposément, on ne sait pas vraiment le prouver) valable dans ce dernier, ce qui n'est pas forcément le cas d'autres espaces. Comme le stipule la Prop.2.2, la physique statistique est fondée sur cette hypothèse. On va effectivement supposer qu'à temps long, la dynamique étudiée sera équiprobablement distribuée entre tous les états. Par exemple, supposons le cas d'un système de N particules identiques, à énergie constante, dont on peut écrire l'Hamiltonien :

$$H(\{\mathbf{q}_i\}_{i=1}^N, \{\mathbf{p}_i\}_{i=1}^N) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + V(\{\mathbf{q}_i\}_{i=1}^N) = E \quad (2.37)$$

L'hypothèse ergodique nous garantit que tous les états \mathbf{x} définis comme à l'eq.(2.34), et qui satisfont la contrainte $H(\mathbf{x}, t) = E$ sont tous équiprobables à temps long. La validité de cette hypothèse nous vient d'un théorème bien plus général sur l'espace des phases :

Théorème de Liouville

Proposition 2.9 *Considérons la densité de probabilité ρ d'avoir des points en \vec{x} au temps t dans l'espace des phases :*

$$\rho(t, \vec{x}(t)) = \rho(t, \{\vec{q}_i(t)\}, \{\vec{p}_i(t)\}). \quad (2.38)$$

Le théorème de Liouville affirme que

$$\frac{d}{dt}\rho(t, \vec{x}(t)) = 0. \quad (2.39)$$

Proof 2 *Afin de prouver cela, explicitons la dérivée temporelle de la densité de probabilité :*

$$\frac{d}{dt}\rho(t, \vec{x}(t)) = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right), \quad (2.40)$$

avec N le nombre de particules. La conservation des lois de probabilité est valable et nous permet d'écrire :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \dot{\vec{x}}) = 0, \quad (2.41)$$

qui représente l'équation de conservation dans l'espace des phases. L'intégration de cette équation sur un volume nous montre la variation, sur ce volume, de la densité de probabilité.

En dérivant les différents termes :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \dot{\vec{x}}) = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial(\rho \dot{q}_i)}{\partial q_i} + \frac{\partial(\rho \dot{p}_i)}{\partial p_i} \right) = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) + \sum_{i=1}^N \rho \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right). \quad (2.42)$$

Afin de prouver le théorème de Liouville, il nous suffira de montrer que le dernier terme de l'équation précédente est nul.

Les équations d'Hamilton, qui ont été énoncées précédemment, permettent d'écrire :

$$\sum_{i=1}^N \rho \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) = \sum_{i=1}^N \rho \left(\frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i} \right) = 0. \quad (2.43)$$

Nous avons ainsi montré que $\frac{d}{dt}\rho(t, \vec{x}(t)) = 0$, ce qui conclut la preuve et permet de remarquer que le théorème de Liouville est une conséquence des équations de conservation.

Une deuxième façon d'énoncer le théorème de Liouville est :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\rho, H\} = 0. \quad (2.44)$$

Avec $\{\rho, H\}$ le crochet de Poisson, pouvant être défini comme :

$$\{A, B\} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial A}{\partial q_i} \frac{\partial B}{\partial p_i} - \frac{\partial A}{\partial p_i} \frac{\partial B}{\partial q_i} \right). \quad (2.45)$$

Le théorème de Liouville décrit l'évolution d'un système physique dans l'espace des phases, de façon entièrement équivalente au formalisme d'Hamilton ou de Newton. En mécanique quantique, le crochet de Poisson est remplacé par le commutateur, ce qui traduit la même idée de conservation de la densité de probabilité. Si l'on suppose que la densité de probabilité ne dépend que de l'énergie,

$$\rho_t(t, \vec{x}) = f_t(H(\vec{x})), \quad (2.46)$$

alors son crochet de Poisson avec le Hamiltonien est nul. Autrement dit, toute densité fonction uniquement de l'énergie est invariante dans le temps.

2.3.1 Interpretation

On part de l'équation de Liouville pour la densité de probabilité $\rho(\vec{x}, t)$, avec $\vec{x} = (\vec{q}, \vec{p})$:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\rho, H\} = 0. \quad (2.47)$$

Ceci signifie que ρ est constante le long des trajectoires hamiltoniennes dans l'espace des phases. En effet: le flot hamiltonien est incompressible :

$$\nabla \cdot \dot{\vec{x}} = \sum_i \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) = \sum_i \left(\frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i} - \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} \right) = 0. \quad (2.48)$$

En résumé, la densité est transportée sans dilution et le volume de phase est incompressible : **le volume de probabilité est conservé**. Tout ce que fait la dynamique c'est de redistribuer le volume de probabilité à l'intérieur de l'espace des phases!

Ainsi, l'hypothèse ergodique de Boltzmann — qui postule qu'à long terme le système explore uniformément l'espace des phases d'énergie donnée — est au moins mathématiquement compatible avec le théorème de Liouville.

Cependant, il est important de souligner que le théorème de Liouville n'implique en aucun cas l'ergodicité.

2.3.2 Comment démontrer le principe de probabilité uniforme?

Démontrer le principe de mesure uniforme à partir des seules équations de Newton reste, dans la plupart des cas, un problème ouvert de la physique mathématique. Démontrer l'ergodicité à partir des seules équations de Newton reste, dans la plupart des cas, un problème ouvert de la physique mathématique.

Le raisonnement intuitif est le suivant:

- 1) **Liouville seul** : Le flot hamiltonien est incompressible dans l'espace des phases. Une distribution de probabilité est simplement transportée : le volume de probabilité est conservé, mais rien ne garantit qu'elle se répartisse uniformément.
- 2) **Avec chaos** : La dynamique d'un système avec un grand nombre de particules est chaotique! Le flot étant chaotique, les paquets de probabilité sont étirés et repliés de façon complexe. Grâce à l'incompressibilité (Liouville), ils finissent par se mélanger et *se répartir uniformément dans la région effectivement visitée*.
- 3) **Accessibilité** : Malheureusement cela ne suffit pas. Pour obtenir la distribution uniforme sur toute la surface d'énergie, il faut encore supposer que *toute* la surface d'énergie est accessible par la dynamique. C'est précisément l'hypothèse d'ergodicité de Boltzmann: Il faut ensuite supposer que, à temps long, la dynamique peut en fait visiter toute la surface d'énergie accessible (et pas seulement une portion)

Pour la suite, nous supposerons que l'hypothèse d'ergodicité est valide : autrement dit, que le système explore effectivement toute la surface d'énergie accessible, de sorte que la distribution microcanonique de Boltzmann (états équiprobables à énergie fixée) s'applique. Cette hypothèse est justifiée a posteriori par le fait que les prédictions obtenues concordent remarquablement avec l'expérience.

Cependant, établir rigoureusement l'ergodicité à partir des équations de Newton reste un problème largement ouvert en mathématiques. Il existe quelques résultats partiels [3,4,5,6].

References

- [1] Décroissance exponentielle, *Wikipédia*- https://fr.wikipedia.org/wiki/D%C3%A9croissance_exponentielle Consulté le 21.09.24
- [2] F. Mila et P. De Los Rios, *Mécanique Analytique*, (2006-2007)
- [3] Ya. G. Sinai, "Dynamical systems with elastic reflections. Ergodic properties of dispersing billiards", *Russ. Math. Surveys* 25(2), 1970 – preuve d'ergodicité pour certaines billes dispersives (billards de Sinai).
- [4] D. Szász (ed.), *Hard Ball Systems and the Lorentz Gas* (Springer, 2000) – résultats mathématiques sur des systèmes de particules dures.
- [5] G. Gallavotti, *Statistical Mechanics: A Short Treatise* (Springer, 1999) – discussion physique et mathématique de l'ergodicité.
- [6] J.-P. Eckmann & D. Ruelle, "Ergodic theory of chaos and strange attractors", *Rev. Mod. Phys.* 57, 1985 – panorama sur les liens entre ergodicité, chaos et systèmes hamiltoniens.