Lecture 5: La limite thermodynamique

Professeur: Florent Krzakala *Scribes: Luca Bolla, Agnese Chiabrera, Clélie Granier, Tom Vadot, Matteo Veneziano, Clara Wagner, Ondřej Zikmund*

Le but de ce chapitre est de montrer le lien profond existant entre le formalisme micro-canonique et le formalisme canonique, ainsi que de redériver explicitement un certain nombre de lois thermodynamiques bien connues.

5.1 Observation fondamentale

Selon le formalisme grand canonique, pour un $\beta = \frac{1}{k_B T}$ fixé, la fonction de partition $Z(\beta)$ est donnée par:

$$Z(\beta) = \sum_E \Omega(E) e^{-\beta E}. \tag{5.1}$$

À partir de là, la probabilité d'obtenir une certaine énergie E à β fixé s'écrit:

$$\mathbb{P}_\beta(E) = \frac{\Omega(E) e^{-\beta E}}{Z(\beta)}. \tag{5.2}$$

Or, dans ce chapitre, on va considérer la limite des grands systèmes, soit la limite $N \longrightarrow \infty$. Ainsi, en faisant l'hypothèse d'une somme continue et d'un système se comportant de façon régulière à l'infini, la fonction de partition peut s'exprimer sous la forme d'une intégrale:

$$Z(\beta) = \int \mathrm{d}E \exp\left[\frac{1}{k_B} S_{\mu c}(E) - \beta E\right] \approx \int \mathrm{d}e \exp\left[N\left(\frac{1}{k_B} s_{\mu c}(e) - \beta e\right)\right], \tag{5.3}$$

où $S_{\mu c}(E)$ représente l'entropie micro-canonique du système, en sachant que $e = \frac{E}{N}$ et que $s_{\mu c}(e) = \frac{S_{\mu c}(e)}{N}$. Ainsi, pour $N \longrightarrow \infty$, la méthode de Laplace permet de conclure sur le comportement asymptotique de $Z(\beta)$:

$$Z(\beta) \approx \int \mathrm{d}e \exp\left[N\left(\frac{1}{k_B} s_{\mu c}(e) - \beta e\right)\right] \asymp \exp\left[N \max_e \left(\frac{1}{k_B} s_{\mu c}(e) - \beta e\right)\right]. \tag{5.4}$$

Maintenant qu'une expression pour $Z(\beta)$ a été dérivée, elle peut être insérée dans l'Eq.(5.2) afin d'expliciter la formule donnant la probabilité d'obtenir une énergie E à β fixé:

$$\mathbb{P}_\beta(E) \approx \frac{\exp\left[N\left(\frac{1}{k_B} s_{\mu c}(e) - \beta e\right)\right]}{\exp\left[N \max_e \left(\frac{1}{k_B} s_{\mu c}(e) - \beta e\right)\right]} = \exp\left[N\left(\left(\frac{1}{k_B} s_{\mu c}(e) - \beta e\right) - \max_e\left(\frac{1}{k_B} s_{\mu c}(e) - \beta e\right)\right)\right]. \tag{5.5}$$

L'observation fondamentale à faire est donc la suivante: lorsque N est grand, la fonction de partition est dominée par une seule valeur de e, appelée e^*, étant celle qui maximise l'argument de l'exponentielle dans l'Eq.(5.4).

Ainsi, $Z(\beta)$ peut se réécrire de la façon suivante:

$$Z(\beta) \asymp \exp\left[N \max_e \left(\frac{1}{k_B} s_{\mu c}(e) - \beta e\right)\right] = \exp\left[N\left(\frac{1}{k_B} s_{\mu c}(e^*) - \beta e^*\right)\right], \tag{5.6}$$

où $e^* = \underset{e}{\operatorname{argmax}} \left[\frac{1}{k_B} s(e) - \beta e\right]$, ce qui conduit à :

$$\mathbb{P}_\beta(E) \approx \exp\left[N\left(\frac{1}{k_B}(s_{\mu c}(e) - s_{\mu c}(e^*)) + \beta(e^* - e)\right)\right]. \tag{5.7}$$

5.2 Transformée de Legendre

En prenant le logarithme de l'Eq.(5.6) dérivée dans la première partie, on peut arriver à une équation pour l'énergie libre canonique f:

$$-\beta f(\beta) = \frac{\log Z}{N} \tag{5.8}$$

$$\Leftrightarrow -\beta f(\beta) = \max_e \left(\frac{1}{k_B} s_{\mu c}(e) - \beta e\right). \tag{5.9}$$

On peut aussi réécrire cette équation en fonction de T:

$$f(T) = \min_e \left(e - T s_{\mu c}(e)\right). \tag{5.10}$$

R Les conventions pour les équations (5.9) et (5.10) varient au niveau du signe et du min/max, d'un auteur à l'autre, mais restent équivalentes.

Ainsi, on peut remarquer que ces équations nous permettent de définir une relation entre énergie libre canonique et entropie micro-canonique. En effet, on observe, grâce à l'Eq.(5.9), que l'énergie libre canonique est la transformée de Legendre de l'entropie micro-canonique, ce qui rejoint tout à fait les définitions thermodynamiques de ces deux concepts. Cette relation est ici une conséquence directe du principe de Laplace pour calculer des intégrales: l'intégrale de l'Eq.(5.6) est exponentiellement dominée par le maximum, ce qui signifie qu'il faut trouver l'extremum sur e du terme contenu dans l'exponentielle. Et prendre l'extremum sur e revient en fait à prendre une transformée de Legendre.

Un point intéressant qu'il est nécessaire de relever est que nous venons de déduire un résultat de la thermodynamique à partir du formalisme de la physique statistique et avec l'aide de la méthode de Laplace pour les intégrales, ce qui permet de mettre à nouveau en évidence les liens entre thermodynamique et physique statistique.

De plus, le fait que l'énergie libre canonique soit une transformée de Legendre permet aussi de montrer que les relations dérivées à la fin du précédent chapitre ont un sens. On rappelle ces relations ici:

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN, \tag{5.11}$$

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN. \tag{5.12}$$

Ces dernières étaient déduites, en thermodynamique, du fait que F est la transformée de Legendre de l'entropie S. On aimerait maintenant dériver une relation pour F et S, semblable à celle qui lie f et $s_{\mu c}$ (Eq.5.9). F, la transformée de Legendre de S, est donc donnée par:

$$F(T,V,N) = \min_E \left(E - TS_{\mu c}(E,V,N)\right) = E^* - TS_{\mu c}(E^*,V,N), \tag{5.13}$$

où on a noté E^* l'énergie qui minimise l'argument. Il faut noter que cette équation implique Eq.(5.11) et Eq.(5.12), mais aussi que la notation E^* est trompeuse: en effet, il faut prendre en compte que E^* dépend de T, V et N puisque le minimum de $E - TS_{\mu c}(E,V,N)$ doit dépendre de T, V et N. Ainsi, plus rigoureusement, l'Eq.(5.13) se reécrit:

$$F(T,V,N) = E^*(T,V,N) - TS_{\mu c}(E^*(T,V,N),V,N). \tag{5.14}$$

Maintenant, on veut essayer de retrouver l'Eq.(5.11) à partir de cette relation pour l'énergie libre et de l'Eq.(5.14). Premièrement, on dérive l'Eq.(5.14) par rapport à T:

$$\begin{aligned}\frac{\partial F}{\partial T}\Big|_{V,N} &= \frac{\partial E^*}{\partial T} - S_{\mu c} - T\frac{\partial S_{\mu c}}{\partial E^*}\frac{\partial E^*}{\partial T} \\ &= \frac{\partial E^*}{\partial T}\Big(1 - T\frac{\partial S_{\mu c}}{\partial E^*}\Big) - S_{\mu c}(E^*, V, N) \\ &= -S_{\mu c}(E^*, V, N), \end{aligned} \tag{5.15}$$

où l'on a utilisé le fait que $\frac{\partial S_{\mu c}}{\partial E^*} = \frac{1}{T}$ pour passer de la deuxième à la troisième ligne. Ce premier résultat correspond à l'Eq.(5.11). On procède de manière analogue pour les deux autres relations de dérivées partielles par rapport à V et N respectivement:

$$\begin{aligned}\frac{\partial F}{\partial V}\Big|_{T,N} &= \frac{\partial E^*}{\partial V} - T\Big(\frac{\partial S_{\mu c}}{\partial E^*}\frac{\partial E^*}{\partial V} + \frac{\partial S_{\mu c}}{\partial V}\Big) \\ &= \frac{\partial E^*}{\partial V}\Big(1 - T\frac{\partial S_{\mu c}}{\partial E^*}\Big) - T\frac{\partial S_{\mu c}}{\partial V} \\ &= -T\frac{\partial S_{\mu c}}{\partial V} \\ &= -p. \end{aligned} \tag{5.16}$$

Pour passer de la troisième à la quatrième ligne, on a utilisé l'Eq.(5.12), pour dire que $\frac{p}{T} = \frac{\partial S_{\mu c}}{\partial V}$.

$$\begin{aligned}\frac{\partial F}{\partial N}\Big|_{T,V} &= \frac{\partial E^*}{\partial N} - T\Big(\frac{\partial S_{\mu c}}{\partial E^*}\frac{\partial E^*}{\partial N} + \frac{\partial S_{\mu c}}{\partial N}\Big) \\ &= \frac{\partial E^*}{\partial N}\Big(1 - T\frac{\partial S_{\mu c}}{\partial E^*}\Big) - T\frac{\partial S_{\mu c}}{\partial N} \\ &= -T\frac{\partial S_{\mu c}}{\partial N} \\ &= \mu \end{aligned} \tag{5.17}$$

Ici on a encore une fois utilisé Eq.(5.12) pour passer à la dernière égalité où on a dit que $-\frac{\mu}{T} = \frac{\partial S_{\mu c}}{\partial N}$.

Avec les trois résultats trouvés aux Eq.(5.15), Eq.(5.16), et Eq.(5.17), on reconstruit facilement Eq.(5.11). En effet, à cause de la transformée de Legendre, le mouvement du minimum E^* n'a pas de conséquences sur ces résultats. Donc, les relations Eq.(5.11) et Eq.(5.12) sont parfaitement cohérentes.

5.3 Transformée de Legendre inverse

Nous avons vu dans un cours précédent que pour une fonction convexe ou concave, la transformée de Legendre de la transformée de Legendre de la fonction est égale à la fonction originale. Définissons l'énergie libre canonique comme suit:

$$f(T) = \mathrm{Extr}_e\left[e - Ts_{\mu c}(e)\right], \tag{5.18}$$

où Extr[ ] représente l'extremum de la fonction. Or, comme on considère des fonctions convexes ou concaves, l'extremum est unique, et il n'est donc pas nécessaire de préciser s'il s'agit d'un minimum ou d'un maximum.

On peut maintenant inverser l'Eq.5.18:

$$s_{\mu c}(e) = \mathrm{Extr}_T\left[\frac{e}{T} - \frac{1}{T}f(T)\right] \tag{5.19}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{k_B} s_{\mu c}(e) = \mathrm{Extr}_\beta \left[\beta e - \beta f(\beta)\right]. \tag{5.20}$$

On voit donc que, à partir de l'énergie libre canonique $f(T)$, on peut calculer l'entropie micro-canonique $s_{\mu c}(e)$: ainsi, lorsque N est grand, les deux formalismes sont équivalents pour une énergie e définie. C'est ce qu'on appelle **l'équivalence des ensembles**. Puisqu'on retrouve les lois de la thermodynamique quand N est grand, on appelle cette limite quand $N \longrightarrow \infty$, la **limite thermodynamique**.

Deux exemples permettront d'illustrer notre propos.

Exemple 1 (N oscillateurs classiques) *: On a vu au chapitre 1 que pour un système de N oscillateurs classiques, la fonction de partition $Z_N(\beta)$ s'écrit:*

$$Z_N(\beta) = \left(\frac{1}{\hbar\omega\beta}\right)^N \tag{5.21}$$

de sorte que son log *a forme*

$$\log(Z_N(\beta)) = N \log\left(\frac{1}{\hbar\omega\beta}\right) = N \log\left(\frac{k_B T}{\hbar\omega}\right) = -N \log\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \tag{5.22}$$

et

$$\frac{\log(Z_N(\beta))}{N} = -\log\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right). \tag{5.23}$$

Or, quand $N \longrightarrow \infty$, on a $\frac{\log(Z_N(\beta))}{N} = -\beta f(\beta)$, et on obtient :

$$-\beta f(\beta) = \log\left(\frac{k_B T}{\hbar\omega}\right). \tag{5.24}$$

L'énergie moyenne $\langle e\rangle$ est égale à l'énergie e^* quand N est grand. Dans le formalisme canonique, on a que l'énergie moyenne est égale à la dérivée de $\frac{\log(Z_N(\beta))}{N}$ par rapport à β. Ici on trouve :

$$\langle e\rangle = e^* = \frac{1}{\beta} = k_B T. \tag{5.25}$$

Revenons à notre transformée de Legendre:

$${k_B}^{-1} s_{\mu c}(e) = \mathrm{Extr}_\beta \left[\beta e - \beta f(\beta)\right] \tag{5.26}$$

On dérive cette expression par rapport à β en posant que la dérivée doit être nulle car on dérive un extremum, et en utilisant l'équation (5.24) on obtient :

$$e = \langle e\rangle = \frac{1}{\beta} \Longleftrightarrow \beta = \frac{1}{e}. \tag{5.27}$$

On insère ce résultat dans l'équation (5.26) pour trouver :

$${k_B}^{-1} s_{\mu c}(e) = \beta\frac{1}{\beta} + \log\left(\frac{1}{\hbar\omega\beta}\right) = 1 + \log\left(\frac{e}{\hbar\omega}\right). \tag{5.28}$$

On a donc trouvé une expression pour l'entropie micro-canonique à partir de l'expression de f, l'énergie libre canonique. Pour vérifier l'équivalence des ensembles, on peut faire l'inverse, comme suit.

D'après le cours 3, on avait :

$$\Omega(E) = \frac{1}{(N-1)!}\left(\frac{E}{\hbar\omega}\right)^{N-1} \delta E \overset{N\gg 1}{\approx} \frac{1}{N!}\left(\frac{E}{\hbar\omega}\right)^N \delta E \approx \left(\frac{E}{N\hbar\omega}\right)^N e^N \delta E \approx \left(\frac{e}{\hbar\omega}\right)^N e^N \delta E, \tag{5.29}$$

où l'on a utilisé l'approximation de Stirling, qui nous dit que $x! \approx e^{x\ log(x)-x} = x^x e^{-x}$*. En prenant le logarithme de cette dernière expression, en divisant par* N *et dans la limite où* $N \longrightarrow \infty$*, on obtient :*

$$\frac{\log(\Omega(E))}{N} \longrightarrow \log\left(\frac{e}{\hbar\omega}\right) + 1 + o(1). \tag{5.30}$$

Dans la limite de N *grand,* $o(1)$ *est négligeable, et on trouve que les équations (5.28) et (5.30) sont égales. C'est l'équivalence des ensembles.* ■

Exemple 2 (N spins indépendants) *Soient* N *particules indépendantes de spins* $s_i = \pm 1$*,* $i = 1, \ldots, N$*.*

En supposant que le champ magnétique est aligné avec la direction des spins, et que l'énergie magnétique est donnée par $E = \vec{m} \cdot \vec{B}$*, avec* $\vec{m}$ *le moment magnétique d'une particule, on a alors le Hamiltonien suivant:*

$$\mathcal{H} = -g_s \mu_B B \sum_{i=1}^{N} s_i, \tag{5.31}$$

où g_s *est le facteur de Landé,* μ_B *est le magnéton de Bohr et* B *la norme du champ magnétique. Notons pour simplifier* $k = g_s \mu_B B$*.*

Le nombre d'états possibles est 2^N*. On dénote* $\{s_i\}_j$ *les spins des particules pour l'état* $j = 1, \ldots, 2^N$*. La fonction de partition pour l'ensemble des particules est alors:*

$$Z_N(\beta) = \sum_{j=1}^{2^N} e^{\beta k \sum_{\{s_i\}_j} s_i}. \tag{5.32}$$

En séparant tous les états de spins possibles, on peut écrire:

$$\begin{aligned} Z_N(\beta) &= \sum_{s_1=\pm 1} \sum_{s_2=\pm 1} \cdots \sum_{s_N=\pm 1} \prod_{i=1}^{N} e^{\beta k s_i} \\ &= \underbrace{\left(\sum_{s_1=\pm 1} e^{\beta k s_1}\right)}_{2\cosh(\beta k)} \cdots \underbrace{\left(\sum_{s_N=\pm 1} e^{\beta k s_N}\right)}_{2\cosh(\beta k)} \\ &= \left(2\cosh(\beta k)\right)^N. \end{aligned} \tag{5.33}$$

En prenant le logarithme on obtient alors:

$$\log(Z_N(\beta)) = N \log(2\cosh(\beta k)). \tag{5.34}$$

Par la définition de $f(\beta)$ *on a:*

$$-\beta f(\beta) = \frac{1}{N} \log(Z_N(\beta)) = \log(2\cosh(\beta k)), \tag{5.35}$$

et donc, en utilisant la limite des grands ensembles $e^\star = \langle e \rangle$*:*

$$-\frac{\partial \beta f(\beta)}{\partial \beta} = \langle e \rangle = e^\star = -k \tanh(\beta k). \tag{5.36}$$

Pour retrouver $s_{\mu c}$ *du formalisme micro-canonique, on prend alors la transformée de Legendre de* f*:*

$$\frac{1}{k_B} s_{\mu c} = \mathrm{Extr}_\beta[\beta e - \beta f(\beta)]. \tag{5.37}$$

On cherche alors l'extremum, en imposant la dérivée selon β nulle:

$$\partial_\beta[\beta e - \beta f(\beta)] = e - \partial_\beta[\beta f(\beta)] = e - \langle e\rangle = e + k\tanh(\beta k) \stackrel{!}{=} 0 \implies \beta^\star = -\frac{1}{k}\operatorname{arctanh}\left(\frac{e}{k}\right), \tag{5.38}$$

et donc, en substituant dans Eq.5.37:

$$\frac{1}{k_B}s_{\mu c}(e) = -\frac{e}{k}\operatorname{arctanh}\left(\frac{e}{k}\right) + \log\left(2\cosh\left(\operatorname{arctanh}\left(\frac{e}{k}\right)\right)\right). \tag{5.39}$$

Pour simplifier cette expression, utilisons l'identité:

$$-x\operatorname{arctanh}(x) + \log(2\cosh(\operatorname{arctanh}(x))) = H(x) = -\frac{1+x}{2}\log\left(\frac{1+x}{2}\right) - \frac{1-x}{2}\log\left(\frac{1-x}{2}\right), \tag{5.40}$$

où $H(x)$ est appelée l'entropie binaire. Finalement, on obtient l'expression suivante pour l'entropie micro-canonique:

$$s_{\mu c}(e) = k_B H\left(\frac{e}{k}\right). \tag{5.41}$$

■

5.4 Grandes déviations

Commençons par discuter la fonction de partition du système. Dans la forme discrète, elle peut s'écrire comme la somme des fonctions partielles associées aux énergies:

$$Z = \sum_e Z(e). \tag{5.42}$$

La fonction de partition Z décrivant des variations continues prend la forme d'une intégrale:

$$Z \propto \int \exp\left(N\left(\frac{s_{\mu c}(e)}{k_B} - \beta e\right)\right) de \asymp \exp\left(N\max_e\left(\frac{s_{\mu c}(e)}{k_B} - \beta(e)\right)\right), \tag{5.43}$$

lorsque N est très grand.

En utilisant la définition de l'entropie, on peut en déduire la probabilité de se trouver dans un état avec une énergie particulière:

$$\mathbb{P}(e) = \frac{\Omega(E)\exp(-\beta E)}{Z} \asymp \frac{\exp\left(N\left(\frac{s_{\mu c}(e)}{k_B} - \beta e\right)\right)}{\exp\left(N\left(\max_e\left(\frac{s_{\mu c}(e)}{k_B} - \beta e\right)\right)\right)} = \exp\left(N\left(\frac{s_{\mu c}(e)}{k_B} - \beta e - \max_e\left(\frac{s_{\mu c}(e)}{k_B} - \beta e\right)\right)\right). \tag{5.44}$$

On réarrange les termes et introduit une nouvelle fonction $f(T) = \min_e(e - Ts(e))$:

$$\mathbb{P}(e) \asymp \exp(-\beta N(e - Ts_{\mu c}(e) - f(T))). \tag{5.45}$$

Nous voyons que pour certaine énergie e l'argument de cette exponentielle s'annule. C'est cette énergie, dénotée e^*, qui caractérise la configuration dominante, e.g. la plus probable. La probabilité est ainsi donné par une fonction qui converge vers le Delta de Dirac centré en e^*.

Dans la limite thermodynamique, on peut écrire, pour la probabilité canonique $P(e)$:

$$\frac{\log(P(e))}{N} \xrightarrow{N\to\infty} -\beta(e - Ts_{\mu c}(e) + \text{cst}) \tag{5.46}$$

Où $e - Ts_{\mu c}(e)$ correspond à l'énergie moins T multiplié par l'entropie micro-canonique.

Finalement, on obtient:

$$\mathbb{P}(e) \asymp \exp\left(N\left(\frac{s_{\mu c}(e)}{k_B} - \beta e\right)\right). \tag{5.47}$$

Le premier terme de l'exposant est issu du formalisme micro-canonique et est exponentiellement dominé par le maximum de $s_{\mu c}(e)$. Le deuxième terme correspond à une perturbation exponentielle.

Dans la limite thermodynamique, la physique statistique obéit au formalisme des grandes déviations. Certaines lois de la probabilité incluent une exponentielle qui est dominée par un nombre et tout le reste est exponentiellement faible. L'argument de ces exponentielles est appelé *rate* et correspond à ce qui a été discuté en probabilité.

Selon le principe de grandes déviations (”Large Deviation Principle” en anglais, ou LDP), la probabilité mentionnée ci-dessous est conforme a la loi:

$$\mathbb{P}(e) \asymp \exp(-NI(e)), \tag{5.48}$$

avec rate $I(e)$. Dans le cas présent, le $I(e)$ est définie comme:

$$I(e) = \beta e - \frac{s_{\mu c}(e)}{k_B} - C. \tag{5.49}$$

Cette fonction nous permet d'étudier des configurations qui arrivent exponentiellement rarement. Cette étude s'avère intéressante car elle nous fournit un moyen pour étudier les changements de système comme des perturbations exponentielles dont la forme mathématique vient d'être dérivée.

5.5 Astuce: le terme source

Supposons d'avoir un système avec Hamiltonien $\mathcal{H}$ et qu'on soit intéressés à un observable O. Normalement on commencerait notre étude par le calcul de la fonction de répartition:

$$Z(\beta) = \sum_{\text{conf}} e^{-\beta E_i}, \tag{5.50}$$

où E_i est l'énergie de la configuration i. Une astuce qui nous permet de beaucoup simplifier notre traitement de l'observable consiste en rajouter au système un terme de source qui contient l'observable lui-même, pondéré par une variable t:

$$-\beta\tilde{\mathcal{H}} := -\beta\mathcal{H} + tO. \tag{5.51}$$

Ceci nous donne une nouvelle fonction de répartition:

$$Z(\beta, t) = \sum_{\text{conf}} e^{-\beta E_i + tO_i}, \tag{5.52}$$

où O_i est la valeur de l'observable O dans la configuration i. Le but de ce changement est la possibilité de pouvoir calculer rapidement les cumulants de l'observable. En effet:

$$\partial_t \log(Z)\big|_{t=0} = \langle O\rangle, \tag{5.53}$$

$$\partial_t^2 \log(Z)\big|_{t=0} = \langle O^2\rangle - \langle O\rangle^2, \tag{5.54}$$

ce qui fait de $\log(Z(\beta, t))$ la fonction caractéristique pour l'observable O.

Il est aussi possible d'encadrer l'utilisation du terme de source dans le formalisme des transformées de Legendre. Écrivons la fonction de répartition en tant qu'intégrale sur les $o = O/N$:

$$Z(t) = \sum_o Z_{o\,\mathrm{fixe}}(t,\beta) = \int \mathrm{d}o e^{-\beta N f_{o\,\mathrm{fixe}}(o) + tNo} \asymp e^{-\beta N[\min_o f(o) - to]}, \tag{5.55}$$

où on a utilisé Laplace pour le dernier passage. Dès qu'on rajoute le terme de source, la fonction de répartition est donnée par une transformée de Legendre, de façon à ce qu'on revoit apparaître les ensembles thermodynamiques qui en sortent et la théorie des larges déviations.