

Résultats exacts en Physique Statistique loin de l'équilibre

Kirone Mallick

Institut de Physique Théorique, CEA Saclay (France)

1. Rappels de THERMODYNAMIQUE classique et de Physique Statistique d'équilibre

2. PRÈS DE L'ÉQUILIBRE : Réponse Linéaire et Lois de Réciprocité

3. LOIN DE L'ÉQUILIBRE : Identités et Théorèmes de Fluctuation

1. THERMODYNAMIQUE (un bref résumé)

La thermodynamique décrit les **propriétés macroscopiques de la matière** (solide, fluide, radiation...) en fonction d'un petit nombre d'observables macroscopiques et permet d'établir entre celles-ci des relations générales **indépendamment** de la structure atomique sous-jacente.

La thermodynamique classique ne considère que des situations d'équilibre, des « **états** » du système : le temps n'apparaît pas en tant que variable.

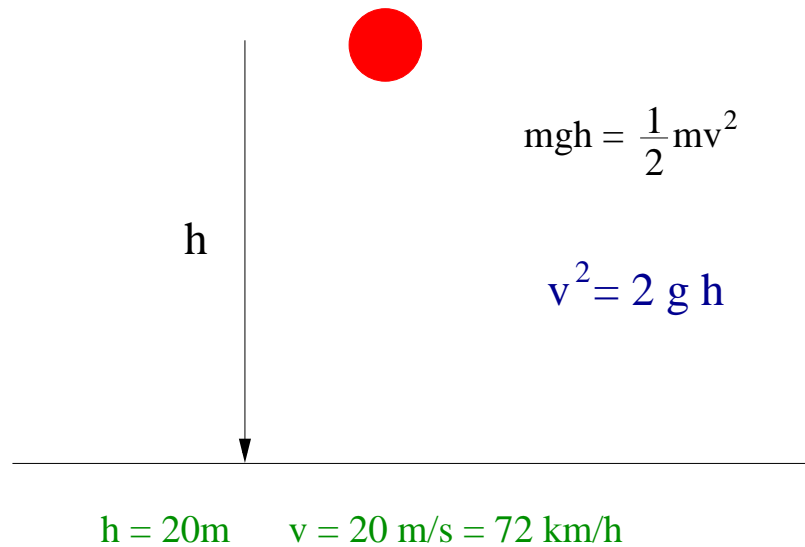
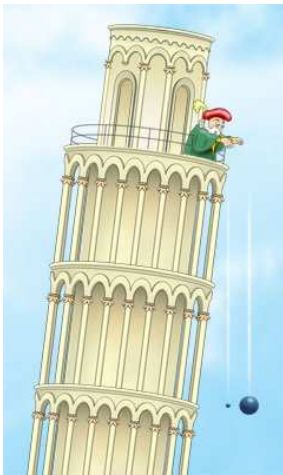
LA THERMODYNAMIQUE est la science des **CONVERSIONS d'ÉNERGIE** :

- Il faut **IDENTIFIER** correctement les diverses formes d'énergie pour aboutir à un bilan exhaustif (1er Principe).
- Les formes d'énergie ne sont **PAS** toutes **ÉQUIVALENTES** : certaines conversions ont un coût qui nécessite une *compensation* (Clausius).



‘As in other kinds of bookkeeping, the trickiest questions that arise in the application of thermodynamics deal with the proper identification and classification of the entries; the arithmetics is straightforward’ (Onsager, 1967).

Conversion d'Énergie Mécanique



$$mgh = \frac{1}{2}mv^2$$

$$v^2 = 2gh$$

$$h = 20\text{m} \quad v = 20 \text{ m/s} = 72 \text{ km/h}$$

Le travail qu'un corps en chute libre peut fournir est égal à sa perte d'énergie potentielle :

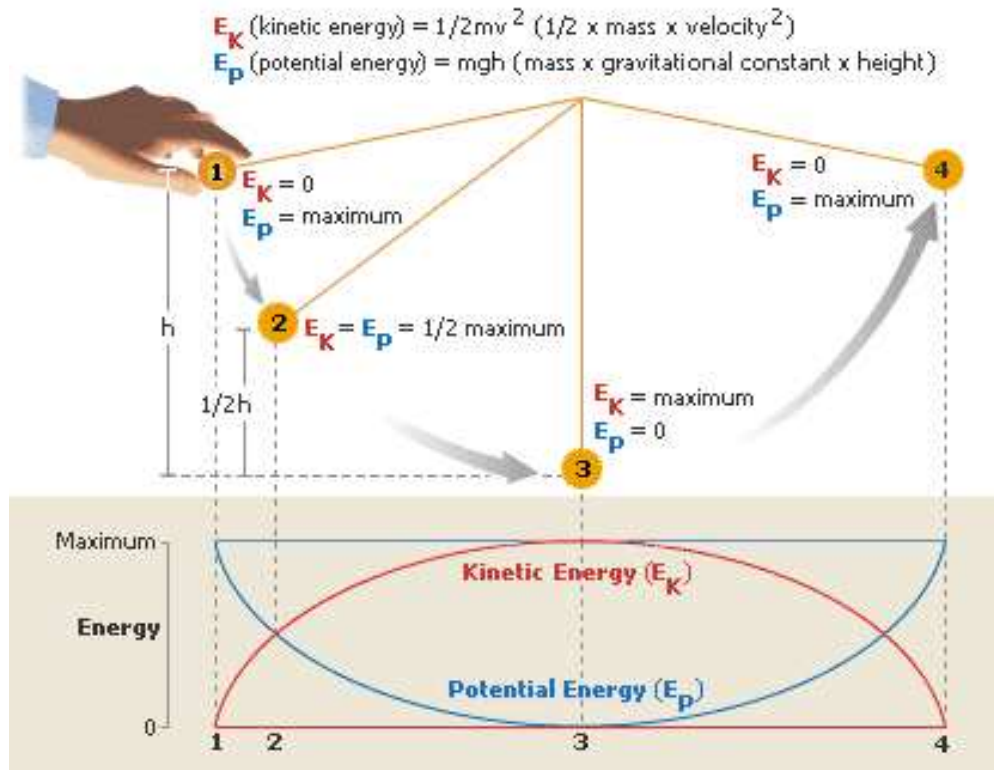
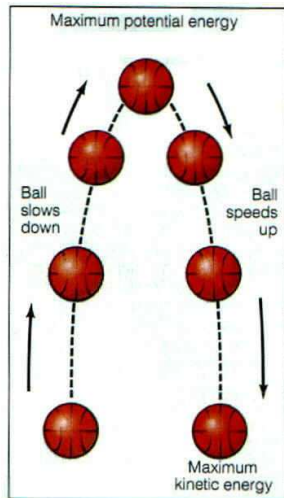
$$\mathcal{W} = E_{\text{initial}} - E_{\text{final}} = -\Delta E = mgh$$

Quelle hauteur un perchiste peut-il atteindre ?



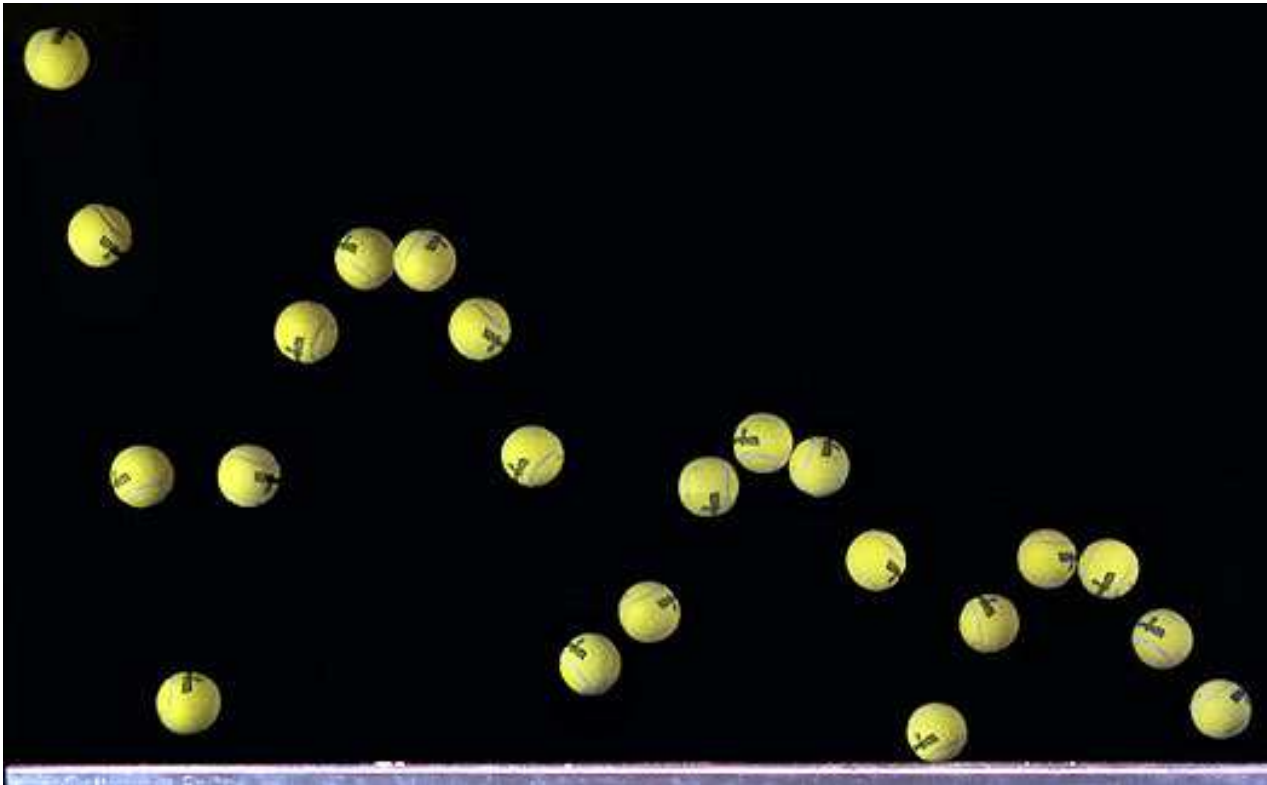
Conversion d'Énergie Mécanique

Figure 16-12 As a basketball player throws the ball in the air, various energy conversions take place. What are these conversions?



Les processus mécaniques **non-dissipatifs** sont **réversibles avec le temps** : le mouvement d'un pendule ne permet *pas* de savoir si un film est projeté à l'endroit ou à l'envers.





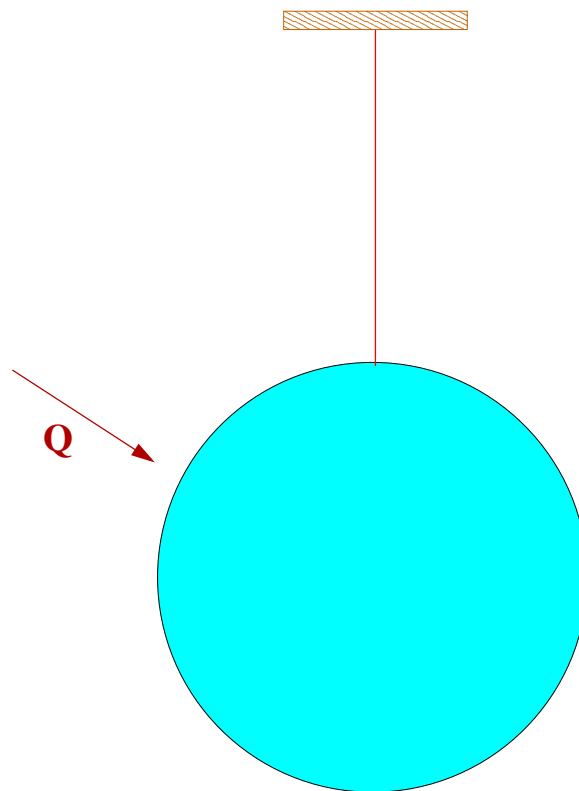
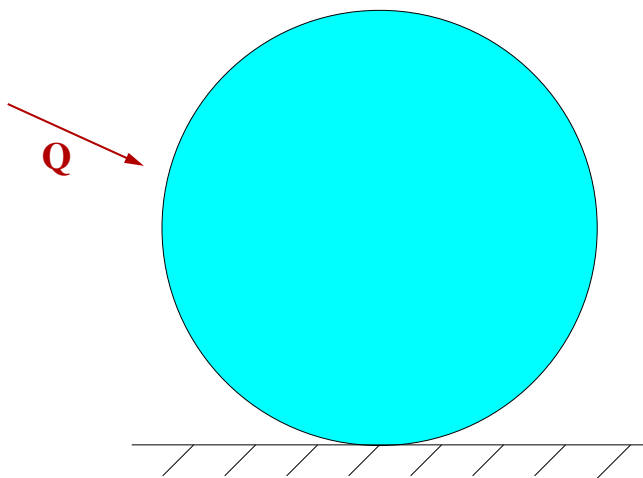
Dissipation d'énergie.

LE PREMIER PRINCIPE

$$\Delta U = W + Q$$

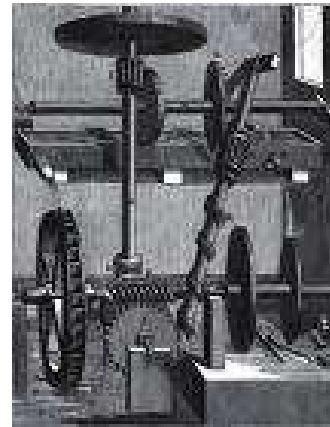
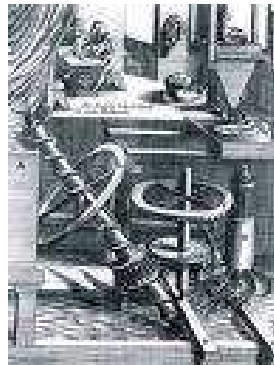
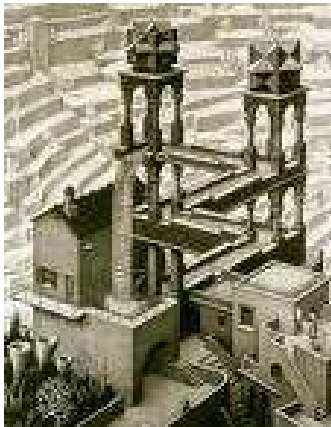
L'ÉNERGIE DE L'UNIVERS EST CONSTANTE.

Quelle sphère est la plus chaude ?



En présence de dissipation et d'échanges de chaleur, la réversibilité temporelle semble perdue.

CERTAINS ÉVÉNEMENTS SEMBLENT POSSIBLES MAIS PAS D'AUTRES !



Comment distinguer les processus **possibles** de ceux qui ne le sont pas ?

ARCHÉTYPES DE PROCESSUS IMPOSSIBLES

No process is possible whose *sole* result is the transfer of heat from a cooler body to a hotter body (Clausius).

No process is possible whose *sole* result is the absorption of heat from a reservoir and the conversion of this heat into work (Kelvin-Planck).

LE SECOND PRINCIPE

$$S_2 - S_1 \geq \int_{1 \rightarrow 2} \frac{\partial Q}{T}$$

Inégalité de Clausius (1851)

L'ENTROPIE DE L'UNIVERS CROÎT.

« The Mistress of the World and Her Shadow »

La compétition entre énergie et entropie régit de nombreux phénomènes familiers (transitions de phase).

Une fonction d'état qui tient compte simultanément des deux principes est **L'ÉNERGIE LIBRE F** :

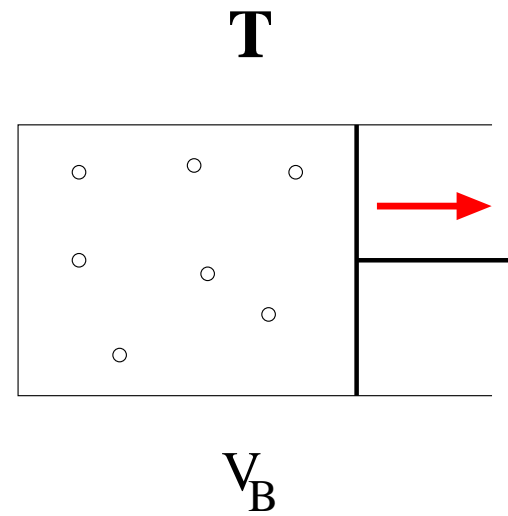
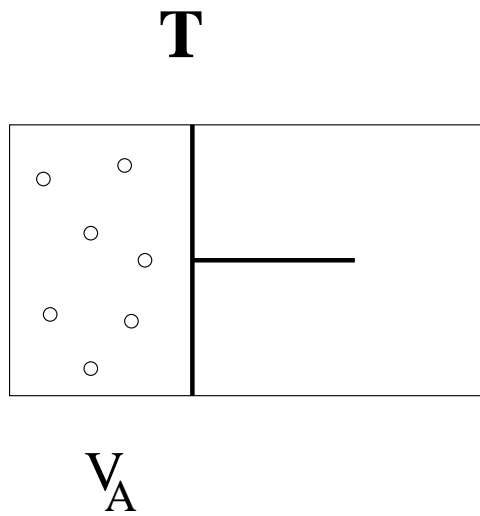
$$F = U - TS$$

Interprétation Physique de l'Énergie Libre

Considérons un système qui évolue d'un état A à un état B tous deux à la température T de l'environnement. Nous supposons que le système n'échange de la chaleur qu'avec l'environnement.

Alors la perte d'énergie libre de A à B représente le **Travail Maximal Utile** que l'on puisse extraire du système à la température T :

$$\mathcal{W}_{\text{utile}} \leq F_{\text{initial}} - F_{\text{final}} = -\Delta F$$



Le travail W que nous fournissons au système est l'opposé du travail utile $\mathcal{W}_{\text{utile}}$ que l'on puisse *extraire* du système. Ainsi

$$W \geq F_B - F_A = \Delta F$$

- Premier Principe : $\Delta E = W + Q$
- Second Principe : $\int_{A \rightarrow B} \frac{\delta Q}{T} \leq S_B - S_A = \Delta S$. Donc ici : $Q \leq T \Delta S$.

Ainsi :

$$\Delta F = \Delta E - T \Delta S = W + Q - T \Delta S \leq W$$

Soit $W_{\text{diss}} = W - \Delta F$, le travail dissipé. Nous avons

$$\frac{W_{\text{diss}}}{T} = \Delta S + \left(\frac{-Q}{T} \right) \equiv \Delta S(\text{univers}) \geq 0$$

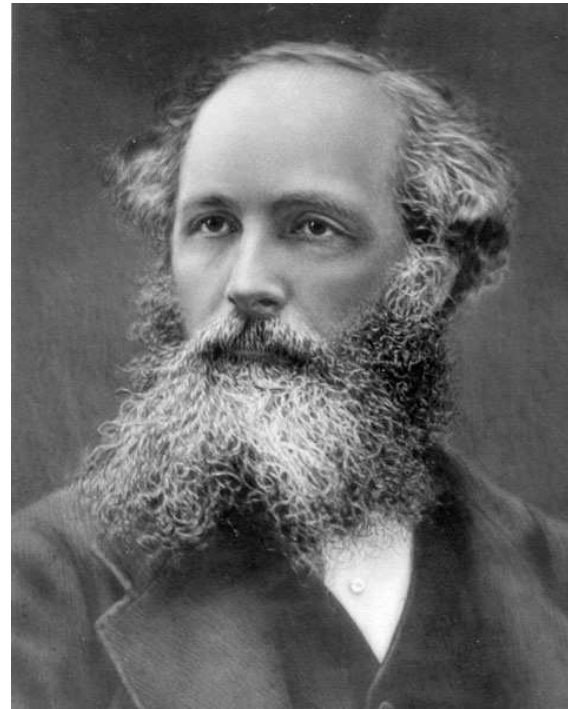
Interprétation :

W_{diss}/T représente la production totale d'entropie par le processus : cette production ne peut être que positive ou nulle.

THÉORIE MOLÉCULAIRE DE LA CHALEUR



L. Boltzmann



J. C. Maxwell

FORMULE DE BOLTZMANN



$$S = k \log \Omega$$

$$k = \frac{R}{N}$$

LA LOI CANONIQUE

Pour un système à température T , la probabilité d'observer une configuration microscopique \mathcal{C} d'énergie $E(\mathcal{C})$ est donnée par **la loi canonique de Boltzmann-Gibbs** :

$$P_{\text{eq}}(\mathcal{C}) = \frac{e^{-E(\mathcal{C})/kT}}{Z}$$

La **Fonction de Partition** Z (*Zustandsumme*) assure la normalisation :

$$Z = \sum_{\mathcal{C}} e^{-E(\mathcal{C})/kT} = \sum_E \Omega(E) e^{-E/kT}$$

LE CADRE DE LA MÉCANIQUE STATISTIQUE

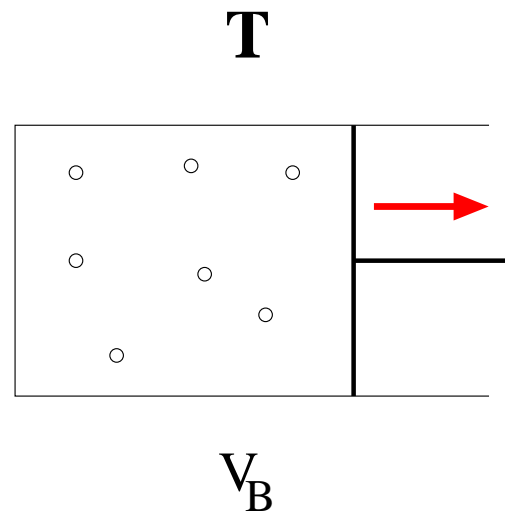
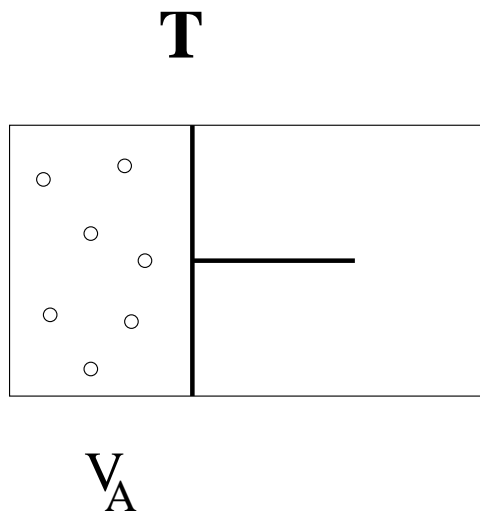
$$F = -kT \text{ Log } Z$$

$$S = -k \sum_{\mathcal{C}} P_{\text{eq}}(\mathcal{C}) \log P_{\text{eq}}(\mathcal{C})$$

- **Énumérer les micro-états** du système et trouver un Hamiltonien microscopique idoine.
- **Calculer Z** et obtenir l'énergie libre F .
- **Déduire** de F les propriétés thermodynamiques, en particulier le diagramme de phase.

Les observables thermodynamiques sont des moyennes sur des quantités microscopiques, qui sont distribuées selon des lois de probabilité.

La physique statistique permet de prévoir (et de quantifier) des fluctuations à l'équilibre, observables dans des systèmes suffisamment petits.



Le travail **moyen** $\langle W \rangle$ que nous fournissons au système est l'opposé du travail utile **moyen** $\langle \mathcal{W}_{\text{utile}} \rangle$ que l'on puisse *extraire* du système.
Ainsi

$$\langle W \rangle \geq F_B - F_A = \Delta F$$

Interprétation Microscopique du Premier Principe

Soit un système ayant des niveaux d'énergie discrets E_1, E_2, \dots avec n_k particules dans l'état E_k . L'énergie totale du système vaut $E = \sum_k n_k E_k$, et sa variation est donnée par :

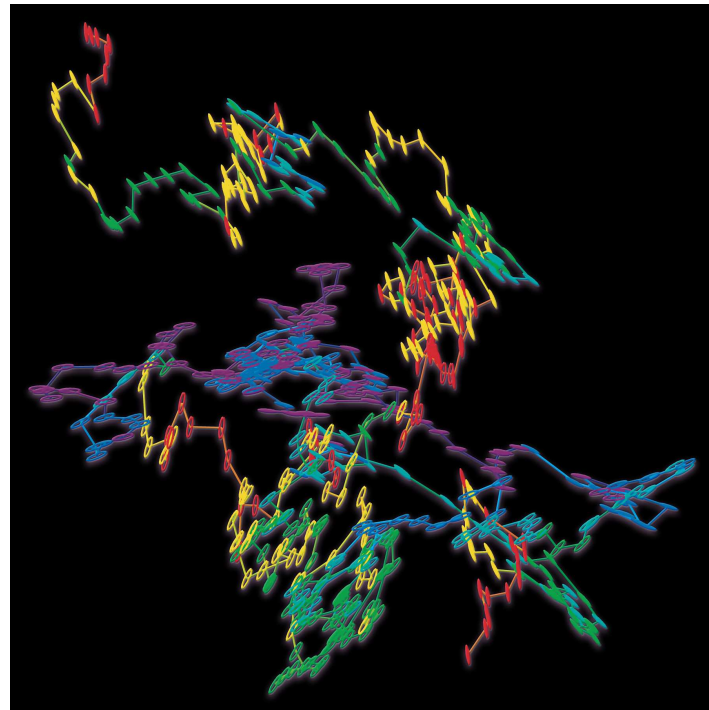
$$dE = \sum_k n_k dE_k + \sum_k dn_k E_k$$

Premier terme : on change les niveaux d'énergie mais pas les populations : $\sum_k n_k dE_k \rightarrow \delta W$ (Travail).

Second terme : on change les nombres d'occupation mais pas les niveaux d'énergie : $\sum_k dn_k E_k \rightarrow \delta Q$ (Chaleur).

2. PRÈS DE L'ÉQUILIBRE

Mouvement Brownien



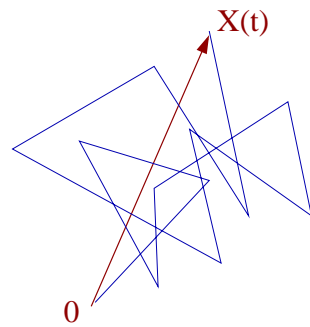
Robert Brown (1773-1858)

Quand la vitesse du fragment de pollen vaut v , celui-ci est soumis à une force de friction $-\gamma v$ avec

$$\gamma = 6\pi\eta a$$

η étant la viscosité du bain liquide (eau).

De plus, la particule brownienne est secouée sans relâche par des chocs avec les molécules d'eau.

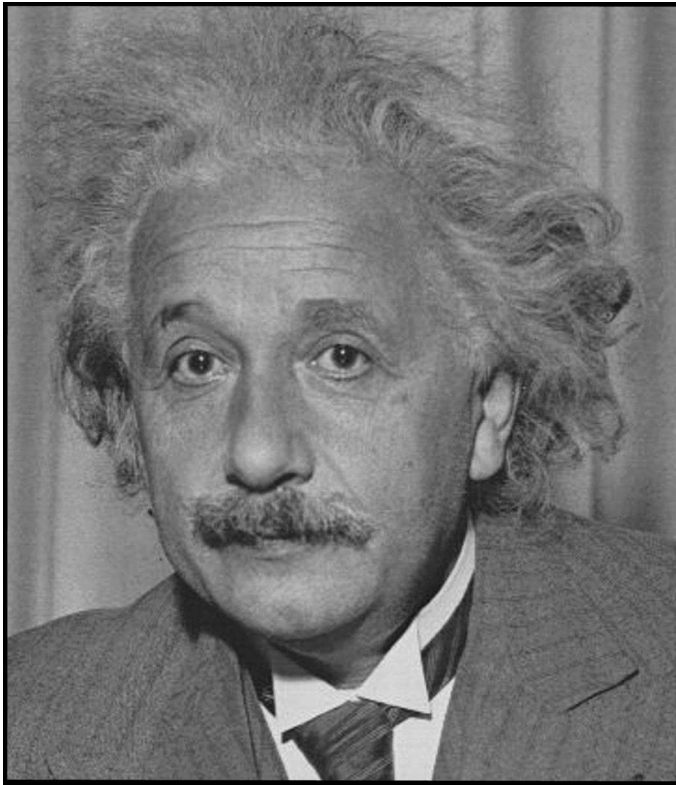


$$\langle X^2 \rangle = 2 D t$$

La particule brownienne diffuse autour de sa position initiale

$$\langle X^2(t) \rangle = 2Dt$$

Formule d'Einstein



$$D = \frac{RT}{6\pi\eta a \mathcal{N}}$$

La Relation de Fluctuation-Dissipation

Supposons que la particule brownienne est soumise à une petite *force d'entraînement* f_{ext} . En comparant à la friction $-(6\pi\eta a)v$, on obtient la vitesse limite :

$$v_{\infty} = \sigma f_{\text{ext}} \quad \text{with } \sigma = \frac{1}{6\pi\eta a}$$

Le coefficient de *réponse* σ est appelé *susceptibilité*.

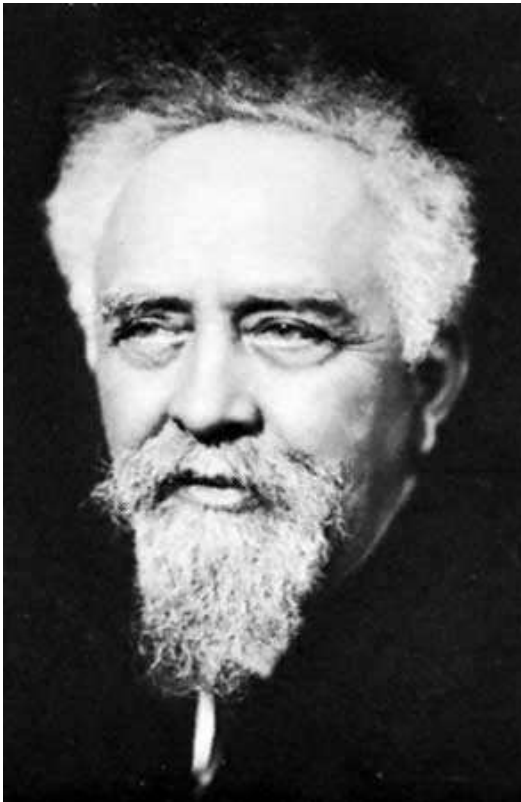
On peut récrire la relation d'Einstein comme suit :

$$\sigma = \frac{D}{kT}$$

Susceptibilité (Réponse Linéaire) \equiv Fluctuations à l'Équilibre

(Formule de Kubo)

« Peser l'Atome d'Hydrogène »



Jean Perrin (1870-1942)

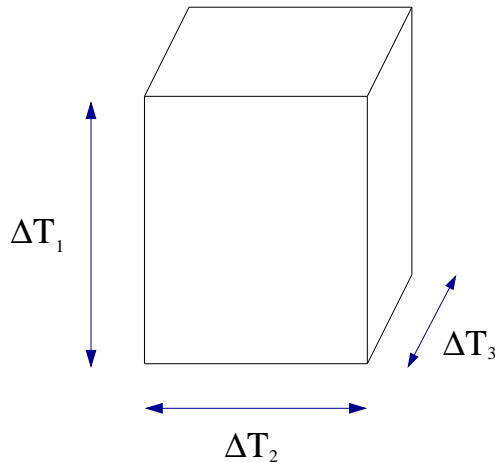
$$\eta \sim 10^{-3} \quad a \sim 10^{-7} \quad R \sim 8.3$$

$$D \simeq 10^{-12} m^2/s$$

Masse de l'Atome d'Hydrogène :

$$1.6 \cdot 10^{-24} \text{g}$$

Relations de Réciprocité d'Onsager



$$J_i = - \sum_{k=1}^3 L_{ik} \frac{\partial T}{\partial x_k}$$

(Loi de Fourier)

Le tenseur de conductivité \mathbf{L} est *toujours symétrique* même si la symétrie du cristal lui-même ne l'impose pas :

$$L_{ik} = L_{ki}$$

(Onsager, 1931)

Modéliser la Dynamique Microscopique

- Enumérer les Micro-états $\{C_1, C_2 \dots\}$
- Les Taux de Transition de C à C' entre t et $t + dt$ ne dépendent pas de l'histoire du système (**hypothèse Markovienne** : négliger les corrélations à temps court).

$$C \rightarrow C' \text{ avec probabilité } M(C', C)dt$$

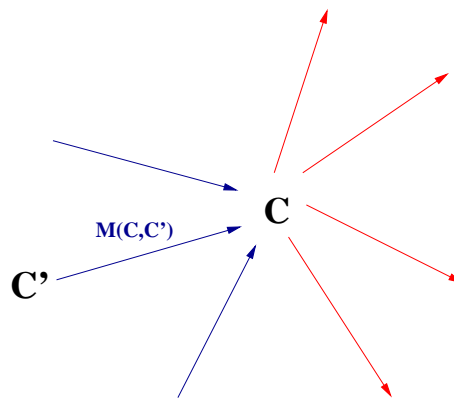
Évolution de $P_t(C)$, la probabilité d'être en C à la date t :

$$\frac{d}{dt}P_t(C) = \sum_{C' \neq C} M(C, C')P_t(C') - \left\{ \sum_{C' \neq C} M(C', C) \right\} P_t(C)$$

ÉQUATION MAÎTRESSE

Opérateur de Markov M

L'équation maîtresse est une équation bilan dans un *réseau* (ou graphe) entre configurations.



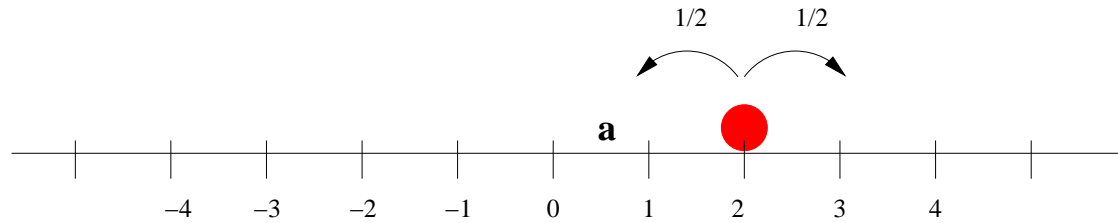
$$\frac{dP_t}{dt} = M \cdot P_t$$

le terme diagonal est défini par

$$M(C, C) = - \sum_{C' \neq C} M(C', C)$$

DEUX EXEMPLES

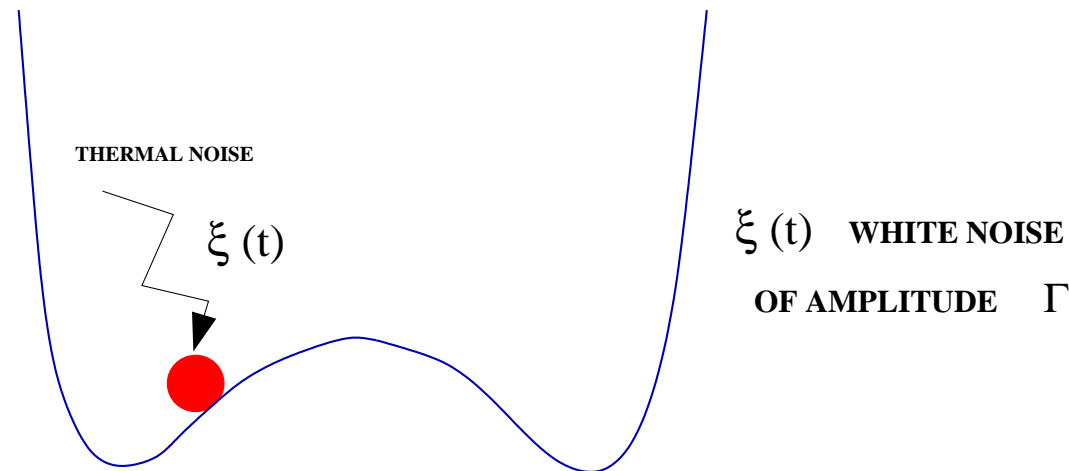
Marche Aléatoire Discrète



$$\frac{d P(na)}{dt} = P((n+1)a) + P((n-1)a) - 2 P(na)$$

$$M = \begin{pmatrix} \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & & & \\ 0 & 1 & -2 & 1 & 0 & & \\ 0 & 0 & 1 & -2 & 1 & 0 & \\ & 0 & 0 & 1 & -2 & 1 & \ddots \\ & & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \end{pmatrix}$$

Particule soumise à une force stochastique



$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -\gamma \frac{dx}{dt} - \nabla \mathcal{U}(x) + \xi(t)$$

$P_t(x, v)$, la probabilité d'être en x avec vitesse v à la date t , vérifie l'équation de Fokker-Planck

$$\frac{dP_t}{dt} = -\frac{\partial}{\partial x} \{v P_t\} + \frac{\partial}{\partial v} \left\{ \frac{\gamma v + \nabla U}{m} P_t \right\} + \frac{\Gamma}{m^2} \frac{\partial^2 P_t}{\partial v^2} = \mathcal{L}_{FP} \cdot P_t$$

CONNEXION AVEC LA THERMODYNAMIQUE

Équation de Markov Discrète :

IMPOSER QUE L'ÉTAT STATIONNAIRE SOIT DONNÉ PAR LA LOI CANONIQUE DE BOLTZMANN-GIBBS :

$$P_{\text{eq}}(\mathcal{C}) = \frac{e^{-E(\mathcal{C})/kT}}{Z}$$

$$\sum_{\mathcal{C}' \neq \mathcal{C}} M(\mathcal{C}, \mathcal{C}') e^{-E(\mathcal{C}')/kT} = e^{-E(\mathcal{C})/kT} \left\{ \sum_{\mathcal{C}' \neq \mathcal{C}} M(\mathcal{C}', \mathcal{C}) \right\}$$

Une *contrainte globale* sur les taux.

Équation différentielle stochastique :

La loi canonique est solution stationnaire de l'équation de Fokker-Planck

$$P_{\text{eq}}(x, v) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{1/2mv^2 + \mathcal{U}(x)}{kT}}$$

Cela *fixe* l'amplitude Γ du bruit en fonction de la température

$$\Gamma = \gamma kT$$

Mouvement Brownien libre $\mathcal{U} = 0$:

$$m \frac{dv}{dt} = -\gamma v + \xi(t) \rightarrow \frac{dP_t}{dt} = \frac{\gamma}{m} \frac{\partial}{\partial v} (v P_t) + \frac{\gamma kT}{m^2} \frac{\partial^2 P_t}{\partial v^2}$$

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt \quad \text{avec} \quad D = \frac{kT}{\gamma} \quad \text{où} \quad \gamma = 6\pi\eta a$$

Invariance par renversement du temps

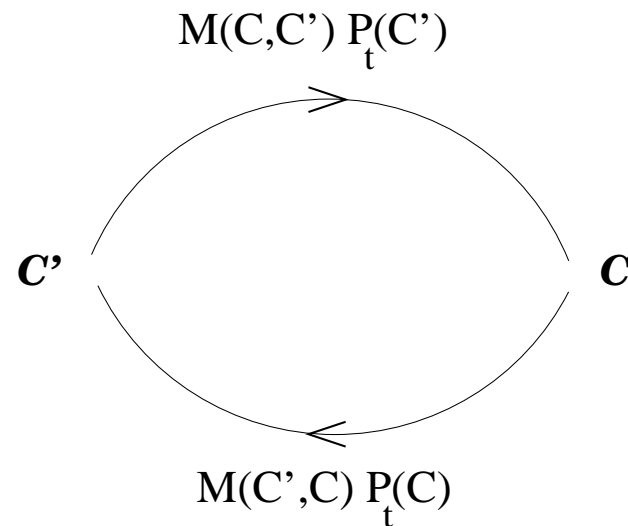
$$\frac{d}{dt}P_t(\mathcal{C}) = \sum_{\mathcal{C}'} \{M(\mathcal{C}, \mathcal{C}') P_t(\mathcal{C}') - M(\mathcal{C}', \mathcal{C}) P_t(\mathcal{C})\} = \sum_{\mathcal{C}'} J_t(\mathcal{C}, \mathcal{C}')$$

La dynamique microscopique du système est invariante par renversement du temps. Cette symétrie implique que tous les courants *locaux* sont nuls.

$$M(\mathcal{C}, \mathcal{C}') P_{\text{eq}}(\mathcal{C}') = M(\mathcal{C}', \mathcal{C}) P_{\text{eq}}(\mathcal{C})$$

BILAN DÉTAILLÉ

Le bilan détaillé est une **propriété forte** qui va au delà des lois de la thermodynamique classique.



Le courant local $J_t(C, C')$ entre C et C' s'annule à l'équilibre thermodynamique.

Bilan Détaillé et Hermiticité

Récrire le bilan détaillé :

$$P_{\text{eq}}(\mathcal{C})^{-1/2} M(\mathcal{C}, \mathcal{C}') P_{\text{eq}}(\mathcal{C}')^{1/2} = P_{\text{eq}}(\mathcal{C}')^{-1/2} M(\mathcal{C}', \mathcal{C}) P_{\text{eq}}(\mathcal{C})^{1/2}$$

À l'aide de la matrice diagonale

$$Q = \begin{pmatrix} \ddots & & & \\ & P_{\text{eq}}(\mathcal{C})^{1/2} & & \\ & & \ddots & \\ & & & \ddots \end{pmatrix},$$

on voit que le bilan détaillé implique que l'opérateur $\mathcal{W} = Q^{-1} M Q$ est symétrique :

$$\mathcal{W} = \mathcal{W}^\dagger$$

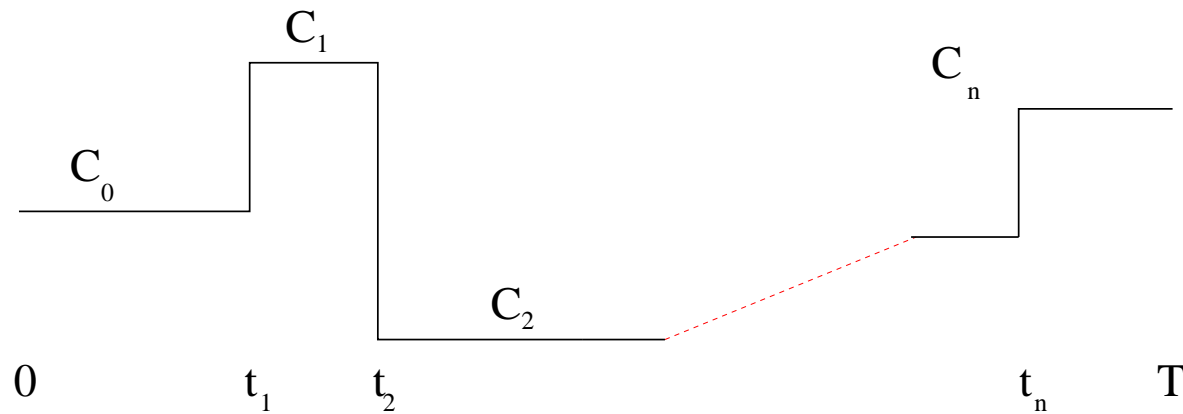
Interprétation Physique du Bilan Détaillé

- Probabilité de rester en \mathcal{C} pendant la durée τ :

$$\lim_{dt \rightarrow 0} (1 + M(\mathcal{C}, \mathcal{C})dt)^{\frac{\tau}{dt}} = e^{M(\mathcal{C}, \mathcal{C})\tau}$$

- Probabilité d'aller de \mathcal{C} à \mathcal{C}' pendant dt : $M(\mathcal{C}', \mathcal{C})dt$

TRAJECTORY $C(t)$



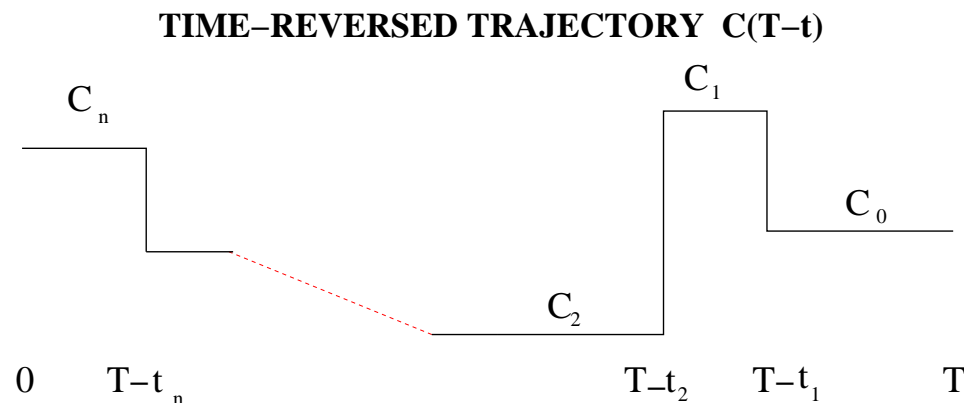
Probabilité $\Pr\{C(t)\}$ d'observer la trajectoire $C(t)$:

$$\Pr\{C(t)\} = e^{M(C_n, C_n)(T-t_n)} M(C_n, C_{n-1}) dt_n e^{M(C_{n-1}, C_{n-1})(t_n-t_{n-1})} \dots$$

$$M(C_2, C_1) dt_2 e^{M(C_1, C_1)(t_2-t_1)} M(C_1, C_0) dt_1 e^{M(C_0, C_0)t_1} P_{\text{eq}}(C_0)$$

Probabilité d'observer la trajectoire temporellement renversée

$$\hat{C}(t) = C(T - t)$$



$$\Pr\{\hat{C}(t)\} = e^{M(C_0, C_0)t_1} M(C_0, C_1)dt_1 e^{M(C_1, C_1)(t_2-t_1)} \dots$$

$$e^{M(C_{n-1}, C_{n-1})(t_n-t_{n-1})} M(C_{n-1}, C_n)dt_n e^{M(C_n, C_n)(T-t_n)} P_{\text{eq}}(C_n)$$

Bilan Détaillé et Renversement du Temps

Rapport des Probabilités 'forward-backward' :

$$\frac{\Pr\{\mathcal{C}(t)\}}{\Pr\{\hat{\mathcal{C}}(t)\}} = \frac{M(\mathcal{C}_n, \mathcal{C}_{n-1})M(\mathcal{C}_{n-1}, \mathcal{C}_{n-2}) \dots M(\mathcal{C}_1, \mathcal{C}_0) P_{\text{eq}}(\mathcal{C}_0)}{M(\mathcal{C}_0, \mathcal{C}_1) M(\mathcal{C}_1, \mathcal{C}_2) \dots M(\mathcal{C}_{n-1}, \mathcal{C}_n) P_{\text{eq}}(\mathcal{C}_n)}$$

Utiliser récursivement le *bilan détaillé* :

$$M(\mathcal{C}_1, \mathcal{C}_0)P_{\text{eq}}(\mathcal{C}_0) = P_{\text{eq}}(\mathcal{C}_1)M(\mathcal{C}_0, \mathcal{C}_1)$$

$$\frac{\Pr\{\mathcal{C}(t)\}}{\Pr\{\hat{\mathcal{C}}(t)\}} = 1$$

Le bilan détaillé implique que la dynamique est réversible en temps.

3. FAR AWAY FROM EQUILIBRIUM

Évènements rares et Grandes Déviations

Soient $\epsilon_1, \dots, \epsilon_N$ be N des variables binaires indépendantes, $\epsilon_k = \pm 1$ avec probabilité $1/2$. Soit $S_N = \sum_1^N \epsilon_k$ leur somme.

- La **Loi des Grands Nombres** implique $S_N/N \rightarrow 0$ presque surement.
- Le **Théorème de la Limite Centrale** implique que S_N/\sqrt{N} tend vers la **Gaussienne** centrée normée.

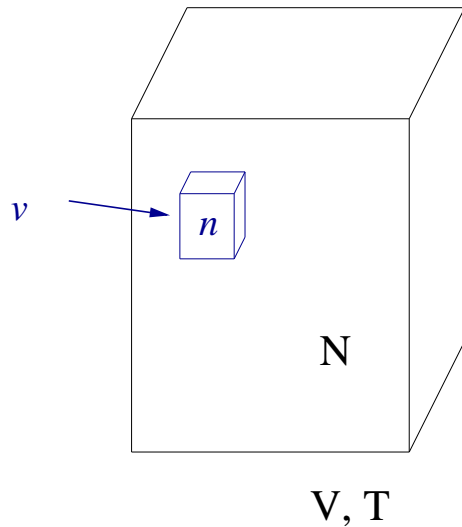
Montrer que pour tout $-1 < r < 1$, on a

$$\Pr \left(\frac{S_N}{N} = r \right) \sim e^{-N \Phi(r)}$$

où $\Phi(r)$ s'annule en $r = 0$.

La fonction $\Phi(r)$ est une **Fonction de Grande Déviation**.

Fluctuations de densité dans un gaz



Densité moyenne $\rho_0 = \frac{N}{V}$

Dans le volume $1 \ll v \ll V$

$$\left\langle \frac{n}{v} \right\rangle = \rho_0$$

La densité locale varie autour de ρ_0 avec des fluctuations typiques d'ordre $\sqrt{v/V}$. La probabilité d'avoir de grandes fluctuations est donnée par

$$\text{Pr} \left(\frac{n}{v} = \rho \right) \sim e^{-v \Phi(\rho)} \quad \text{avec} \quad \Phi(\rho_0) = 0$$

Une interprétation probabiliste de l'énergie libre

La fonction de grande déviation des fluctuations de densité vaut

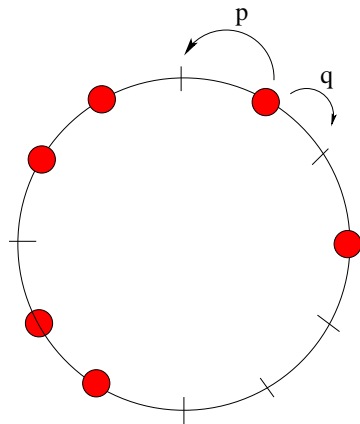
$$\Phi(\rho) = f(\rho, T) - f(\rho_0, T) - (\rho - \rho_0) \frac{\partial f}{\partial \rho_0}$$

où $f = -\log Z(\rho, T)$ est l'énergie libre par unité de volume mesurée en unités de kT .

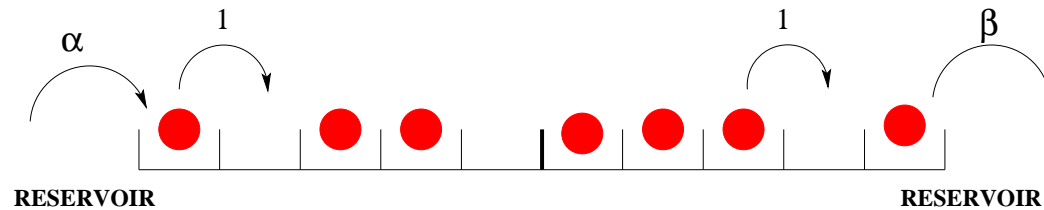
L'énergie libre s'interprète comme une fonction de grande déviation.

Inversement, les fonctions de grande déviation pourraient jouer le rôle de 'potentiels thermodynamiques loin de l'équilibre'.

ASEP : un Paradigme de la Physique hors d'équilibre



L SITES
N PARTICLES



EXCLUSION : Hard core-interaction ; at most 1 particle per site.

ASYMMETRIC : External driving breaks detailed-balance.

PROCESS : Stochastic Markovian dynamics (no Hamiltonian).

Asymmetric Simple Exclusion Process : assez *riche* pour exhiber une phénoménologie complexe mais suffisamment *simple* pour permettre des solutions exactes en 1d.

ORIGINES

- Processus Browniens en Interaction (Spitzer, Harris, Liggett).
- Driven diffusive systems (KLS).
- Transport de Macromolécules dans des capillaires.
Mouvement de l'ARN (templates).
- Conductivité par sauts dans des électrolytes solides.
- Polymères dirigés en milieu aléatoire. Reptation.

APPLICATIONS

- Trafic.
- Séquençage de l'ADN. Moteurs Browniens.

ASEP : Un Système Intégrable

ASEP est résoluble par Bethe Ansatz

Correspondance avec une chaîne de spin non-hermitienne :

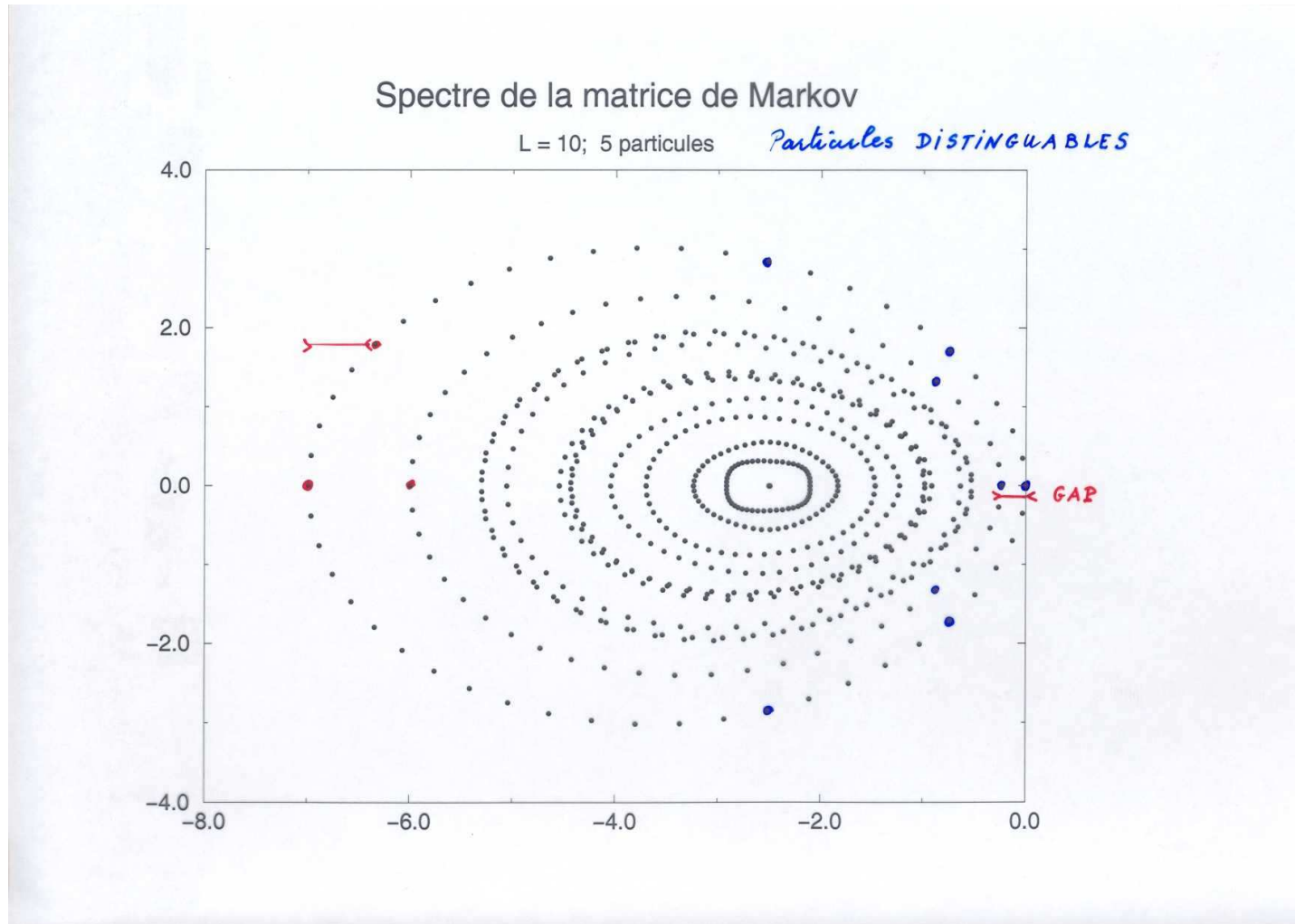
$$M = \sum_{l=1}^L \left(\mathbf{S}_l^+ \mathbf{S}_{l+1}^- + x \mathbf{S}_l^- \mathbf{S}_{l+1}^+ + \frac{1+x}{4} \mathbf{S}_l^z \mathbf{S}_{l+1}^z - \frac{1+x}{4} \right)$$

Valeurs Propres Complexes $M\psi = E\psi$:

- **Fondamental** : $E = 0$, $P = \Omega^{-1}$ (non-dégénéré).
- **Etats Excités** : $\Re(E) < 0$ (Perron-Frobenius).

Les excitations correspondent aux temps de relaxation.

Exemple d'un spectre



Grandes Déviations du Courant dans ASEP

Soit Y_t la distance totale parcourue par toutes les particules de l'anneau entre 0 et t : statistique de Y_t ?

$$J = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle Y_t \rangle}{t} = (p - q) \frac{n(L - n)}{L - 1} \quad (\text{Courant Total Moyen})$$

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle Y_t^2 \rangle - \langle Y_t \rangle^2}{t} = \frac{Ln(L - n)}{(L - 1)(2L - 1)} \frac{C_{2L}^{2n}}{(C_L^n)^2} \quad (\text{Fluctuations})$$

La statistique complète est codée par la fonction génératrice $\langle e^{\gamma Y_t} \rangle$

$$\log \langle e^{\gamma Y_t} \rangle = J\gamma + D \frac{\gamma^2}{2!} + C_3 \frac{\gamma^3}{3!} \dots$$

Aux temps longs $t \rightarrow \infty$, on montre que

$$\langle e^{\gamma Y_t} \rangle \simeq e^{\mathcal{E}(\gamma)t}$$

Grandes Déviations de Y_t ?

$$\Pr\left(\frac{Y_t}{t} = j\right) \sim e^{-t\Phi(j)} \quad \text{où } \Phi(j) = 0 \text{ for } j = J$$

On a

$$\langle e^{\gamma Y_t} \rangle = \int \Pr(Y_t) e^{\gamma Y_t} dY_t = t \int \Pr\left(\frac{Y_t}{t} = j\right) e^{\gamma t j} dj \sim \int e^{\gamma t j - t\Phi(j)}$$

Par méthode du col :

$$\mathcal{E}(\gamma) = \max_j \{\gamma j - \Phi(j)\}$$

La **fonction de grande déviation**, $\Phi(j)$ et la **fonction génératrice des cumulants** $\mathcal{E}(\gamma)$ sont reliées par **Transformation de Legendre**.

Bilan Détaillé Généralisé

Existe-t-il une 'manière naturelle' de briser le bilan détaillé ?

Comment modifier le bilan détaillé pour un système relié à des réservoirs ?

Supposons que lors d'une transition élémentaire entre t et $t + dt$, Y_t soit incrémenté de y

$$\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}' \text{ et } Y_t \rightarrow Y_t + y \quad \text{avec probabilité } M_y(\mathcal{C}', \mathcal{C})dt$$

Par *renversement du temps*, cet incrément y change de signe :

$$\mathcal{C}' \rightarrow \mathcal{C} \text{ et } Y_t \rightarrow Y_t - y$$

Nous supposons qu'il existe une constante γ_0 telle que les taux de transition vérifient

$$M_{+y}(C', C) P_{\text{stat}}(C) = M_{-y}(C, C') e^{\gamma_0 y} P_{\text{stat}}(C')$$

BILAN DÉTAILLÉ GÉNÉRALISÉ

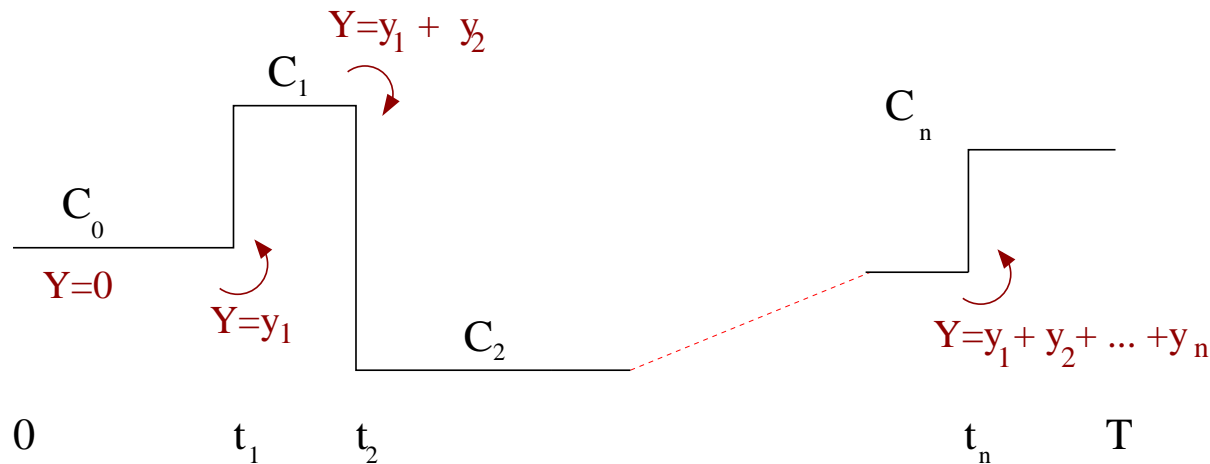
Cette relation est vraie, **sous des hypothèses générales**, pour un système en contact avec des réservoirs qui le maintiennent hors d'équilibre (le bilan détaillé généralisé est une conséquence du bilan détaillé pour l'ensemble système+réservoirs).

ASEP sur un anneau : $Y_{t+dt} = Y_t \pm 1$, selon que le saut est dans la direction positive (avec proba p) ou négative (avec proba q). Ainsi

$$p = qe^{\gamma_0} \quad \text{avec} \quad \gamma_0 = \log \frac{q}{p}$$

Bilan Détaillé Généralisé et Renversement du Temps

TRAJECTORY $C(t)$



$$\frac{\Pr\{C(t)\}}{\Pr\{\hat{C}(t)\}} = e^{\gamma_0 Y\{C(t)\}}$$

où $Y\{C(t)\} = y_1 + y_2 + \dots + y_n$ est la distance totale parcourue par toutes les particules quand le système suit la trajectoire $C(t)$ entre 0 et t . On a aussi $Y\{\hat{C}(t)\} = -Y\{C(t)\}$.

La Symétrie de Gallavotti-Cohen

En sommant sur toutes les trajectoires possibles entre 0 et t

$$\sum_{\mathcal{C}(t)} e^{(\gamma - \gamma_0)Y} \Pr\{\mathcal{C}(t)\} = \sum_{\hat{\mathcal{C}}(t)} e^{-\gamma \hat{Y}} \Pr\{\hat{\mathcal{C}}(t)\}$$

on déduit que

$$\langle e^{(\gamma - \gamma_0)Y_t} \rangle = \langle e^{-\gamma Y_t} \rangle$$

Se souvenant que $\langle e^{\gamma Y_t} \rangle \simeq e^{\mathcal{E}(\gamma)t}$, on obtient

$$\mathcal{E}(\gamma - \gamma_0) = \mathcal{E}(-\gamma)$$

Après une transformation de Legendre, on trouve le **Théorème de Fluctuation de Gallavotti-Cohen** :

$$\Phi(j) = \Phi(-j) - \gamma_0 j$$

(Gallavotti-Cohen)

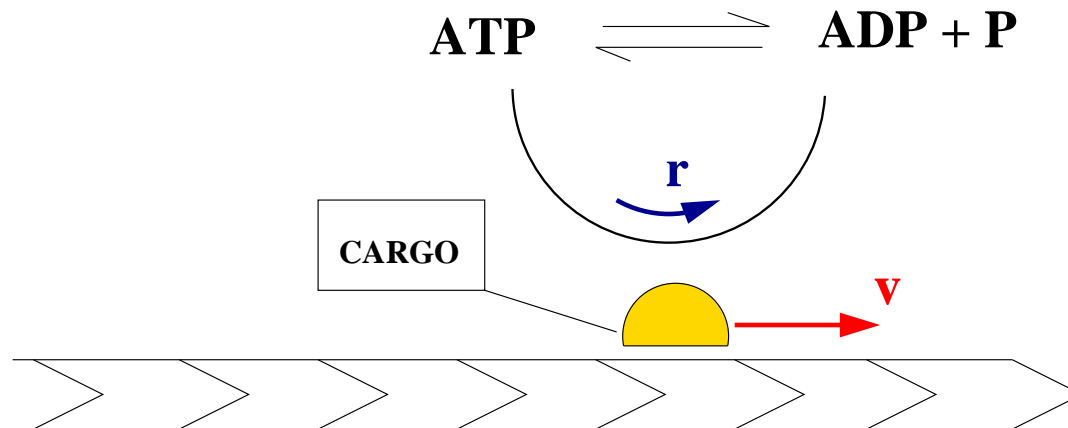
Par définition de la fonction de grande déviation, le FT implique aux temps longs

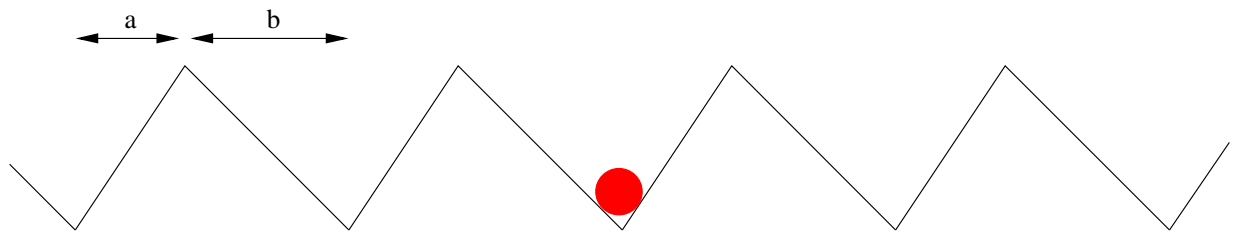
$$\frac{\Pr\left(\frac{Y_t}{t} = j\right)}{\Pr\left(\frac{Y_t}{t} = -j\right)} \simeq e^{\gamma_0 j t}$$

Cette propriété de symétrie de la fonction de grande déviation est **valide arbitrairement loin de l'équilibre**. Ce fait a été prouvé rigoureusement dans des contextes variés (systèmes chaotiques, dynamiques de Markov, de Langevin...).

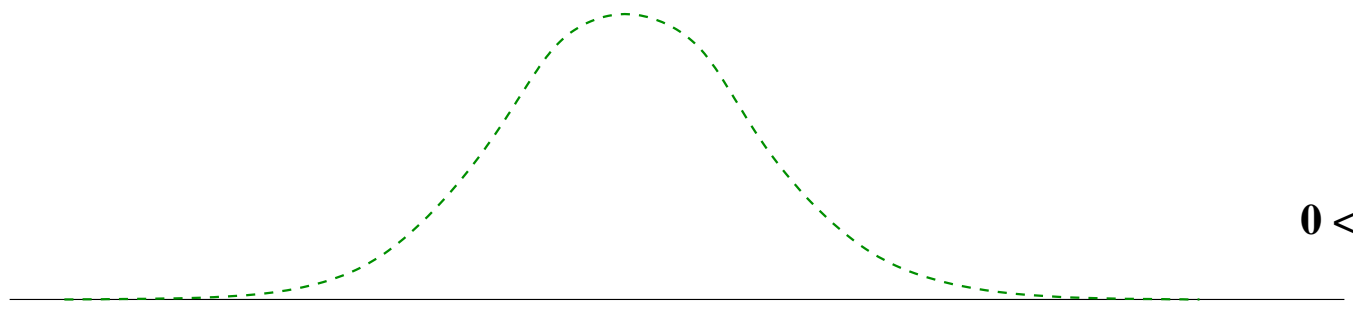
Application aux Moteurs Moléculaires

Les moteurs moléculaires se meuvent en *rectifiant* le mouvement brownien (**ratchet effect**) à l'aide d'une source externe d'énergie obtenue par hydrolyse de l'ATP. Le moteur effectue des transitions entre différents états qui, par brisure du bilan détaillé, engendrent un **mouvement dirigé**.

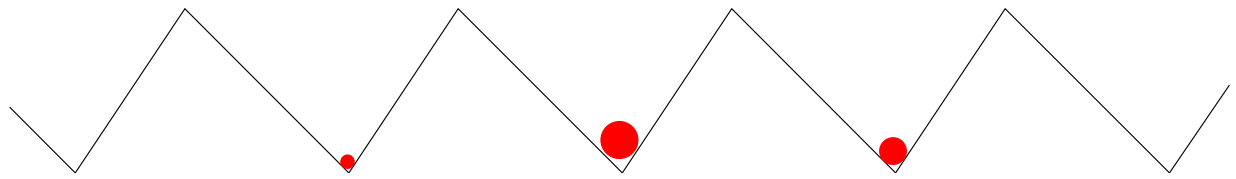




$t=0$



$0 < t < T$



$t=T$

\mathbf{J}

A red arrow pointing to the right, labeled with the letter J , indicating the direction of the current.

Le moteur est soumis à une force externe f_{ext} ; quand l'ATP est en excès, le potentiel chimique $\Delta\mu = \mu_{\text{ATP}} - \mu_{\text{ADP}} - \mu_{\text{P}}$ est *positif*.

Calculer la **vitesse du moteur** $v(f_{\text{ext}}, \Delta\mu)$ (**courant mécanique**) et le **taux de consommation d'ATP** $r(f_{\text{ext}}, \Delta\mu)$ (**courant chimique**) en fonction des contraintes mécaniques et chimiques externes.

- À l'équilibre thermodynamique, $f_{\text{ext}} = 0$ et $\Delta\mu = 0$, **les deux courants v et r sont nuls**. La position du moteur et le nombre de molécules d'ATP ont des fluctuations Gaussiennes, caractérisées par deux constantes de diffusion D_1 et D_2 .

- Près de l'équilibre, pour des valeurs de f_{ext} et $\Delta\mu$ petites, la théorie de la réponse linéaire s'applique et l'on a

$$v = L_{11}f_{\text{ext}} + L_{12}\Delta\mu$$

$$r = L_{21}f_{\text{ext}} + L_{22}\Delta\mu$$

Relations d'Einstein : $L_{11} = D_1$ et $L_{22} = D_2$

Relation de Réciprocité d'Onsager : $L_{12} = L_{21}$

• **Loin de l'équilibre**, f_{ext} et $\Delta\mu$ sont des fonctions non-linéaires des contraintes externes. Soit X_t le déplacement total du moteur et Q_t le nombre total de molécules d'ATP consommées entre 0 et t . Alors, on montre que

$$\langle e^{\gamma X_t + \lambda Q_t} \rangle \simeq e^{\mathcal{E}(\gamma, \lambda)t}$$

et l'on a

$$v = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \gamma}(0, 0) \quad \text{et} \quad r = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \lambda}(0, 0)$$

la fonction $\mathcal{E}(\gamma, \lambda)$ satisfait la relation de Gallavotti-Cohen :

$$\mathcal{E}(\gamma, \lambda) = \mathcal{E}(-\gamma - f_{\text{ext}}, -\lambda - \Delta\mu)$$

Par conséquent,

$$v = -\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \gamma}(-f_{\text{ext}}, -\Delta\mu) \quad \text{et} \quad r = -\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \lambda}(-f_{\text{ext}}, -\Delta\mu)$$

Ces identités sont vraies arbitrairement loin de l'équilibre.

Au voisinage de l'équilibre, **le FT implique les relations d'Einstein et d'Onsager**. Développons pour des petites valeurs de f_{ext} et de $\Delta\mu$:

$$v = \left. \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial \gamma^2} \right|_{(0,0)} f_{\text{ext}} + \left. \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial \gamma \partial \lambda} \right|_{(0,0)} \Delta\mu$$

$$r = \left. \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial \lambda \partial \gamma} \right|_{(0,0)} f_{\text{ext}} + \left. \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial \lambda^2} \right|_{(0,0)} \Delta\mu$$

Identifiant les coefficients de réponse linéaire, nous obtenons

$$L_{11} = \left. \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial \gamma^2} \right|_{(0,0)} = \frac{\langle X_t^2 \rangle - \langle X_t \rangle^2}{t} = D_1$$

$$L_{12} = \left. \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial \gamma \partial \lambda} \right|_{(0,0)} = \left. \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial \lambda \partial \gamma} \right|_{(0,0)} = L_{21}$$

$$L_{22} = \left. \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial \lambda^2} \right|_{(0,0)} = \frac{\langle Q_t^2 \rangle - \langle Q_t \rangle^2}{t} = D_2$$

Identité de Jarzynski

D'après la thermodynamique classique, nous savons que le travail $\langle W \rangle$ que nous exerçons sur un système *vérifie*

$$\langle W \rangle \geq F_B - F_A = \Delta F$$

Identité de Jarzynski

D'après la thermodynamique classique, nous savons que le travail $\langle W \rangle$ que nous exerçons sur un système *vérifie*

$$\langle W \rangle \geq F_B - F_A = \Delta F$$

Il existe une **identité remarquable** *sous-jacente* à cette inégalité classique :

$$\left\langle e^{-\frac{W}{kT}} \right\rangle = e^{-\frac{\Delta F}{kT}}$$

Jarzynski's Work Theorem

La moyenne est effectuée sur un ensemble de processus hors d'équilibre de durée τ tel que :

- (i) À $t = 0$, le système part d'un état d'équilibre A.
- (ii) Entre 0 et τ , un agent externe opère sur le système en changeant un paramètre de contrôle $V(t)$ selon un **protocole** bien défini et fixé à l'avance.
- (iii) À τ , le paramètre de contrôle est bloqué à une certaine valeur V_B . *Mais le système n'est pas à l'équilibre à la date τ .*

Pendant tout le processus, le système reste en contact avec un bain thermique à température T . Après un temps infini, il atteindra l'état d'équilibre B.

1. L'identité de Jarzynski implique l'inégalité classique pour le travail maximal utile (par convexité).

2. Toutefois, ce résultat implique aussi qu'afin que l'égalité soit valide, il doit *nécessairement* y avoir des trajectoires individuelles qui *violent* l'inégalité classique, i.e., pour lesquelles on a

$$W < \Delta F$$

'Violations Transientes du Second Principe'

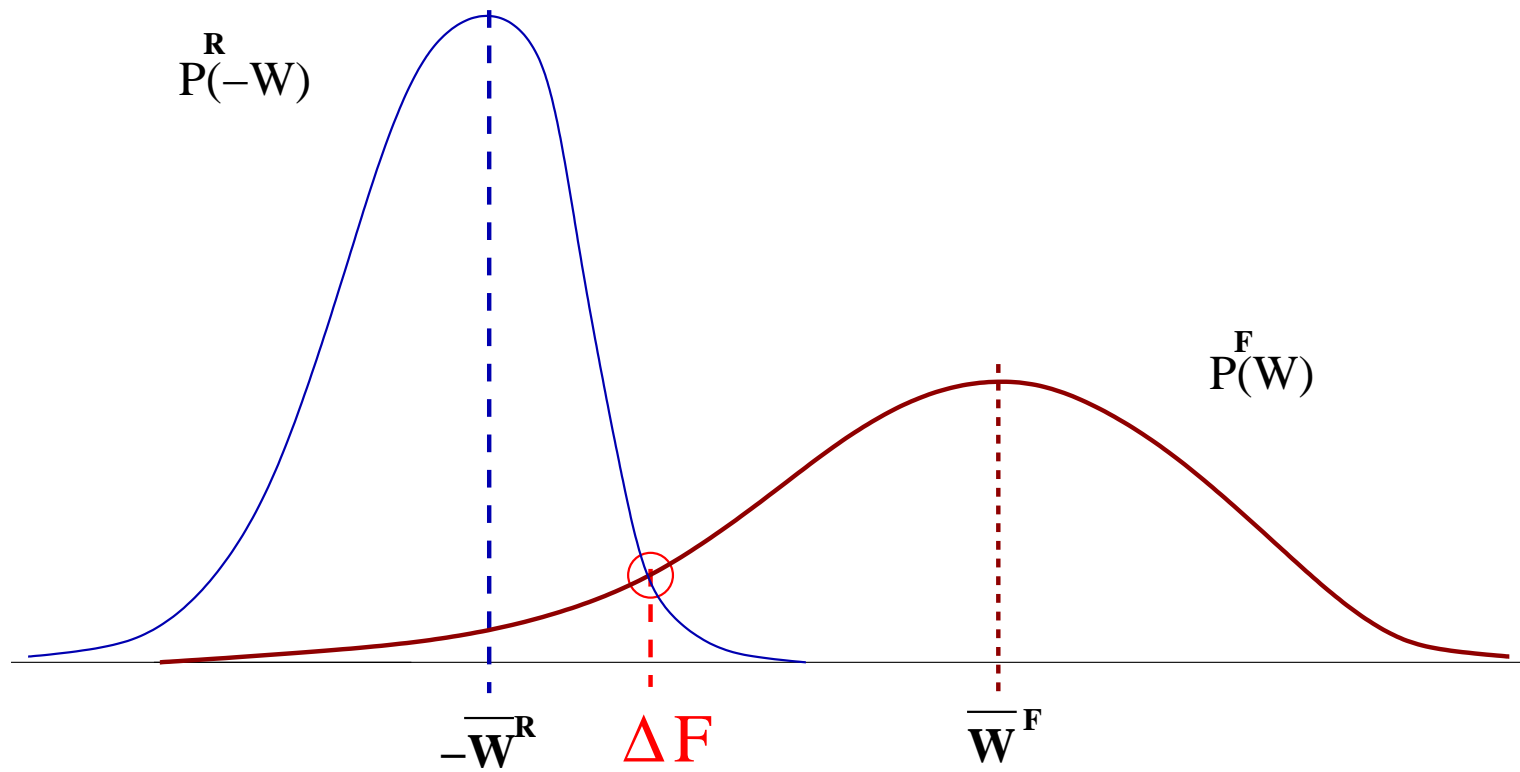
3. L'identité de Jarzynski permet de déterminer des différences d'énergie libre *d'équilibre* en faisant des *expériences hors d'équilibre* (manipulations de molécules uniques).

4. Il existe une **Relation de Fluctuation** sous-jacente à l'identité de Jarzynski, au niveau des fonctions de distribution du travail effectué :

$$\frac{P^F(W)}{P^R(-W)} = e^{\frac{W - \Delta F}{kT}}$$

(Crooks, 1999)

La relation de Crooks permet une quantification précise des violations transientes du Second Principe et conduit à des mesures expérimentales plus nettes.



Références

Classical Thermodynamics and Statistical Mechanics

- E. Fermi, *Thermodynamics* (Dover).
- F. Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics* (McGraw Hill).

Brownian Motion, Noise

- S. Chandrasekhar, *Stochastic Problems in Physics and Astronomy*
Rev. Mod. Phys. **15**, p1 (1943)
- N. Van Kampen, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*
(North Holland).
- B. Duplantier, *Brownian Motion, 'Diverse and Undulating'*
arXiv :0705.1951

Fluctuation Theorems, Jarzynski's equality

- J. L. Lebowitz and H. Spohn, *A Gallavotti-Cohen Type Symmetry in the Large Deviation Functional for Stochastic Dynamics* J. Stat. Phys. **95**, p333 (1999)
- C. Jarzynski, *Rare Events and the convergence of exponentially averaged work values*, cond-mat/0603185
- O. Narayan and A. Dhar, *Reexamination of experimental tests of the fluctuation theorem*, J. Phys. A **37**, p63 (2004)
- C. Bustamante, J. Liphardt, F. Ritort, *The Non-Equilibrium Thermodynamics of Small Systems*, Phys. Today p43 (July 2005).

Ratchets, Molecular Motors

- Feynman's Lectures in Physics, Vol.1, Chapter 46.
- C. Jarzynski and O. Mazonka, *Feynman's Ratchet and Pawl, an exactly solvable model*, Phys. Rev. E **59**, p6448 (1999)
- R. Dean Astumian and P. Hänggi, *Brownian Motors*, Phys. Today p33 (Nov. 2002).
- F. Jüllicher, A. Ajdari, J. Prost, *Modeling Molecular Motors*, Rev. Mod. Phys. **69**, p1269 (1997)
- A. Lau, D. Lacoste, K. M., *Nonequilibrium Fluctuations and Mechanochemical Couplings of a Molecular Motor*, Phys. Rev. Lett. **99**, 158102 (2007).

Growth Models, Exclusion Process

- H. Spohn, *Large Scale Dynamics of Interacting Particles*, Springer (1991).
- O. Golinelli and K. M., *The asymmetric simple exclusion process : an integrable model for non-equilibrium statistical mechanics*, J. Phys. A **39**, p12679 (2006)
- B. Derrida, *Non-equilibrium steady states : fluctuations and large deviations of the density and of the currents* J. STAT. MECH. P07023 (2007)