

PHYSIQUE STATISTIQUE

Bernard DERRIDA

Membre de l'Institut (Académie des sciences),
professeur au Collège de France

Mots-clés : physique statistique, thermodynamique, irréversibilité

La série de cours et séminaires « Fluctuations et grandes déviations autour du second principe » est disponible, en audio et/ou en vidéo, sur le site internet du Collège de France (<http://www.college-de-france.fr/site/bernard-derrida/course-2015-2016.htm>) ainsi que la leçon inaugurale *Physique statistique. La flèche du temps et du hasard* (<http://www.college-de-france.fr/site/bernard-derrida/inaugural-lecture-2015-12-10-18h00.htm>).

ENSEIGNEMENT – FLUCTUATIONS ET GRANDES DÉVIATIONS AUTOUR DU SECOND PRINCIPE

Le second principe de la thermodynamique est une théorie macroscopique au cœur de notre compréhension des phénomènes irréversibles. À l'échelle de petits systèmes comme de petites biomolécules ou des conducteurs mésoscopiques, il est constamment violé par des fluctuations. Toute une série de travaux récents ont permis de prédire et de vérifier expérimentalement les propriétés statistiques de ces fluctuations à partir de relations très générales comme les relations de Jarzynski ou le théorème de fluctuation.

Ce cours 2015-2016, censé être un cours introductif aux systèmes hors d'équilibre, a tenté de faire le point sur ces progrès récents, en introduisant le langage des grandes déviations. Il a permis de voir comment bon nombre de résultats de la physique hors d'équilibre, comme les relations de fluctuation dissipation ou les relations d'Onsager, peuvent se comprendre facilement dans le cadre de la thermodynamique stochastique. Par exemple, pour un processus de Markov arbitraire on peut définir des notions comme celles de travail, de chaleur, d'énergie libre et retrouver toute la thermodynamique par des calculs élémentaires.

La description de systèmes hors d'équilibre par des modèles microscopiques nécessite une représentation précise de l'effet des thermostats. Que l'on parte d'une

modélisation déterministe ou stochastique du couplage avec ces thermostats et de l'évolution des degrés de liberté internes, on doit adopter une caractérisation probabiliste de toutes les quantités physiques relatives à de petits systèmes, ne serait-ce qu'à cause de notre manque d'information sur la condition initiale. Cela conduit, dans le cadre de la thermodynamique stochastique, à associer à chaque trajectoire microscopique le travail et la chaleur échangés avec le monde extérieur, permettant ainsi d'établir les lois statistiques satisfaites par ces quantités.

COURS

Leçon inaugurale : « La flèche du temps et le hasard »

La leçon inaugurale, prononcée le 10 décembre 2015, est disponible en version imprimée sous le titre *Physique statistique. La flèche du temps et le hasard* dans la collection « Leçons inaugurales du Collège de France » publiée chez Fayard en octobre 2016 (http://www.college-de-france.fr/media/bernard-derrida/UPL2103351080979683063_physique_statistique_derrida.pdf) et à paraître sur OpenEdition Books (<https://books.openedition.org/cdf/156>).

Cours du 11 janvier 2016

Le premier cours a été principalement consacré à une introduction aux systèmes hors d'équilibre et à des rappels, comme par exemple celui de la définition macroscopique de l'entropie en thermodynamique. Cette définition repose sur les postulats suivants :

- L'entropie n'est définie que pour des systèmes à l'équilibre.
- L'entropie est une fonction d'état : elle ne dépend pas de l'histoire du système, mais seulement des variables macroscopiques qui le caractérisent.
- L'entropie est additive.
- Lors d'une transformation quelconque, l'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter. Elle reste constante lorsque la transformation est réversible.
- L'entropie d'un thermostat est proportionnelle à son énergie et le coefficient de proportionnalité définit la température du thermostat.

Ces postulats ne permettent *a priori* de ne définir que l'entropie des thermostats. L'entropie d'un système quelconque à l'équilibre en découle en effectuant des transformations réversibles, et en écrivant que, lors de ces transformations, la somme du changement d'entropie du système et de celui des thermostats est nulle. On peut ainsi retrouver les résultats classiques de la thermodynamique relatifs au second principe comme l'inégalité de Clausius, la borne de Carnot sur le rendement d'une machine thermique ou l'impossibilité du mouvement perpétuel. Ce point de vue purement thermodynamique ne peut pas se généraliser à des systèmes hors d'équilibre, même dans un régime stationnaire et il n'y a pas alors de définition macroscopique de l'entropie. Un corollaire en est que, dans un régime stationnaire hors d'équilibre, contrairement à l'équilibre, les forces thermodynamiques ne dérivent plus d'un potentiel.

Cours du 18 janvier 2016

Le deuxième cours a essayé de montrer comment, à partir d'une dynamique microscopique hamiltonienne, on peut aboutir à une dynamique markovienne, en faisant une partition de l'espace des phases en cellules et en approximant la dynamique hamiltonienne par des probabilités de saut entre ces cellules. Dès qu'on adopte cette description markovienne, la dynamique devient irréversible et on peut montrer que l'entropie définie microscopiquement n'est plus constante, comme le prévoit le théorème de Liouville, mais devient une fonction croissante du temps. Le cours s'est poursuivi par une introduction à la thermodynamique stochastique en montrant comment les notions de chaleur, de travail, de dissipation peuvent être définies dans le cadre d'un processus de Markov quelconque. Il a enfin décrit plusieurs exemples de représentation de thermostats dans le cadre d'une dynamique de Markov : thermostat d'Andersen, dynamique Monte Carlo, équation de Langevin.

Cours du 25 janvier 2016

Le troisième cours a porté sur les relations de Jarzynski et de Crooks et leurs généralisations. À cause des fluctuations à l'échelle microscopique, le travail que l'on doit fournir à un système, lorsqu'on répète exactement le même protocole expérimental, fluctue. Par exemple, la valeur précise du travail à fournir pour modifier le volume d'un gaz en actionnant un piston est la somme des travaux élémentaires fournis lors de chaque collision du piston avec une molécule de gaz. Pour un système à l'équilibre, ce travail fluctue lorsqu'on répète exactement la même expérience, simplement parce que la configuration microscopique initiale du gaz change d'une expérience à l'autre. Les relations de Jarzynski et de Crooks, qui supposent le système initialement à l'équilibre, consistent à relier certaines moyennes de fonctions du travail (la moyenne d'une exponentielle du travail dans le cas de la relation de Jarzynski) à la différence d'énergie libre ou d'entropie entre l'état initial et l'état final. Après avoir montré comment le second principe découle de ces relations, le cours s'est poursuivi par leur démonstration dans le cas d'une dynamique stochastique, leur illustration dans le cas de la machine de Szilard, leur généralisation à des régimes stationnaires hors d'équilibre (relation de Hatano-Sasa) et à des situations pour lesquelles on dispose d'une information partielle sur le système (relations de Sagawa-Ueda).

Cours du 1^{er} février 2016

Le quatrième cours a été consacré aux différentes façons de représenter des thermostats par une dynamique déterministe : le thermostat de Berendsen, le thermostat de Nosé-Hoover, le thermostat gaussien. Dans chacun de ces cas, l'effet du thermostat aboutit à modifier la dynamique hamiltonienne, en ajoutant des termes de frottement qui permettent de maintenir certaines quantités constantes. Par exemple, dans le cas d'un système en contact avec plusieurs thermostats, on peut introduire, pour chaque thermostat, une force de frottement qui agit sur toutes les particules en interaction avec ce thermostat, avec pour effet de maintenir constante l'énergie cinétique totale de ces particules. L'effet de ces forces de frottement est de modifier le théorème de Liouville. Le volume de l'espace des phases n'est alors plus conservé au cours du temps et sa variation peut s'interpréter comme un changement

d'entropie. Une autre représentation d'un thermostat consiste à le considérer comme constitué d'un grand nombre de degrés de liberté. Pour certains choix des caractéristiques de ces degrés de liberté internes au thermostat, leur effet peut se décrire pas une équation de Langevin.

Cours du 8 février 2016

Après avoir rappelé certaines propriétés de l'équation de Langevin et une dérivation de l'équation de Fokker-Planck associée, la question de la définition des notions de travail et de chaleur dans le cas de l'équation de Langevin a été abordée. À partir de plusieurs exemples, le sens à donner au bruit dans des équations stochastiques (prescriptions de Itô ou de Stratonovich) a été discuté. Le cours s'est poursuivi par une description des versions statiques et dynamiques des relations d'Einstein et de la théorie de la réponse linéaire.

Cours du 15 février 2016

Ce cours a été centré autour du théorème de fluctuation-dissipation et de ses généralisations au cas hors d'équilibre, en particulier aux régimes stationnaires. La relation bien connue à l'équilibre entre coefficient de réponse et corrélations se généralise aux régimes stationnaires, en faisant apparaître des termes supplémentaires, comme par exemple la frénésie. Le cours s'est poursuivi par des démonstrations de la relation de fluctuation-dissipation entre conductivité et fluctuations de courant et des relations de réciprocité d'Onsager.

Cours du 22 février 2016

Ce septième cours a été consacré à une introduction à la théorie des grandes déviations. Après avoir rappelé le calcul élémentaire de la fonction de grandes déviations d'une somme de variables aléatoires indépendantes, certaines propriétés de convexité et d'analyticité de la fonction de grandes déviations de la densité d'un fluide et son lien avec l'énergie libre ont été établies. La différence, au niveau de la fonction de grandes déviations, entre le cas d'un profil de densité instantané et celui d'un profil de densité empirique obtenu en moyennant le profil sur une longue plage de temps a été discutée. La façon de calculer les fonctions de grandes déviations de densité ou de courant d'un processus de Markov arbitraire a été expliquée : le plus souvent, cela revient à calculer la plus grande valeur propre d'une matrice de Markov convenablement déformée.

Cours du 29 février 2016

Le dernier cours a été centré autour du théorème de fluctuation qui représente une généralisation de la relation de fluctuation-dissipation aux grandes déviations de courant et aux régimes stationnaires hors d'équilibre. Ses différentes formulations, son expression universelle et ses conséquences – comme par exemple le caractère probabiliste du second principe – ont été discutés. Une dérivation dans le cas d'une dynamique markovienne a été exposée ainsi que le lien avec les relations de Crooks et de Jarzynski. Il a été montré comment, pour des systèmes proches de l'état d'équilibre, le théorème de fluctuation permet de retrouver les relations de réciprocité d'Onsager ou la relation de fluctuation-dissipation entre conductivité et fluctuations de courant.

SÉMINAIRES

Les efficacités stochastiques

Christian Van den Broeck (Université Hasslet, Belgique), le 11 janvier 2016

Après une mise en perspective historique et une revue de certains résultats récents obtenus dans le cadre de la thermodynamique stochastique, Christian Van de Broeck a montré que l'efficacité (ou le rendement) d'une machine thermique est aussi une quantité fluctuante dont on peut déterminer les propriétés statistiques.

Information et entropie en physique statistique

Roger Balian (Institut de physique théorique, CEA Saclay), le 18 janvier 2016

Roger Balian a rappelé comment le passage de l'opérateur densité complet à un opérateur densité réduit conduit à une entropie qui augmente au cours du temps. En choisissant des opérateurs densité réduits de plus en plus précis, il a montré qu'on aboutit à une hiérarchie d'entropies qui interpolent entre l'entropie de Boltzmann (qui croît au cours du temps comme le prévoit le théorème H) et l'entropie de Von Neumann qui correspond à l'opérateur densité complet et qui reste constante au cours du temps.

Les forces statistiques hors équilibre

Christian Maes (KU Leuven, Belgique), le 1^{er} février 2016

En thermodynamique d'équilibre, les forces statistiques dérivent d'un potentiel thermodynamique et peuvent être mesurées en évaluant le travail fourni au système lors d'une transformation réversible. La généralisation au cas hors d'équilibre est problématique : il faut renormaliser le travail, les forces ne dérivent plus d'un potentiel et ne sont en général plus additives.

Énergie, information et second principe : expériences sur des molécules uniques

Felix Ritort (Université de Barcelone), le 8 février 2016

Felix Ritort a présenté les méthodes expérimentales permettant d'évaluer la force nécessaire pour déplier des protéines ou des molécules d'ARN, de séparer des paires de brins d'ADN et de mesurer ainsi l'énergie des liaisons de paires de bases. Il a montré comment ce type d'expérience permet de vérifier des relations de physique statistique hors d'équilibre comme celles de Jarzynski ou de Crooks.

Démon de Maxwell et principe de Landauer : de l'expérience de pensée à l'expérience réelle

Sergio Ciliberto (École normale supérieure de Lyon), le 15 février 2016

Le lien entre information et irréversibilité a une longue histoire du point de vue théorique à commencer par le paradoxe apparent du démon de Maxwell. Dans son exposé, Sergio Ciliberto a présenté plusieurs réalisations expérimentales, en

particulier un dispositif permettant de tester la borne de Landauer qui prédit la quantité de chaleur minimale nécessaire pour effacer un bit d'information.

Physique statistique des systèmes actifs

Julien Tailleur (université Paris 7 Diderot), le 22 février 2016

La matière active est un domaine en plein développement. Après avoir fait une revue des principaux modèles de systèmes constitués de matière active, Julien Tailleur a abordé les questions posées par la généralisation de la notion de pression à de tels systèmes. Il a également décrit le comportement de ces systèmes actifs à grande échelle avec la possibilité d'observer des transitions de phases.

Fluctuations dans les systèmes stochastiques avec mémoire

Rosemary Harris (Queens Mary University, Londres), le 29 février 2016

Les modèles les plus simples de systèmes hors équilibre sont fondés sur une dynamique markovienne. Rosemary Harris analyse plusieurs modèles de dynamique non markovienne et montre comment l'effet de mémoire modifie la forme des fonctions de grandes déviations et peut être à l'origine de transitions de phase.

PUBLICATIONS

BRUNET É. et DERRIDA B., « An exactly solvable travelling wave equation in the Fisher–KPP class », *Journal of Statistical Physics*, vol. 161, n° 4, 2015, p. 801-820, DOI : 10.1007/s10955-015-1350-6.

SADHU T. et DERRIDA B., « Large deviation function of a tracer position in single file diffusion », *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*, vol. 2015, n° 9, 2015, P09008, DOI : 10.1088/1742-5468/2015/09/P09008.

DERRIDA B. et MOTTISHAW P., « Finite size corrections in the random energy model and the replica approach », *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*, vol. 2015, n° 1, 2015, P01021, DOI : 10.1088/1742-5468/2015/01/P01021.

DERRIDA B., MEERSON B. et SASOROV P.V., « Large-displacement statistics of the rightmost particle of the one-dimensional branching Brownian motion », *Physical Review E*, vol. 93, n° 4, 2016, 042139.

DERRIDA B. et SHI Z., « Large deviations for the branching Brownian motion in presence of selection or coalescence », *Journal of Statistical Physics*, vol. 163, n° 6, 2016, p. 1285-1311, DOI : 10.1007/s10955-016-1522-z.